

- Структурная химия интерметаллидов: геометрический и топологический анализ, икосаэдрические кластерные прекурсоры $K45 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{20}$ и $K81 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Hg}_{32}@\text{Hg}_{36}$ и самосборка кристаллических структур $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}\text{-cP46}$ и $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}\text{-cI174}$
В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин 657
- Кластерная самоорганизация кристаллообразующих систем: кластеры-прекурсоры $K13 = \text{Pu}@\text{Pu}_{12}$, $K8 = 0@\text{Pu}_8$ и $K4 = 0@\text{Pu}_4$ для самосборки кристаллических структур $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-mS34}$, $\text{Pu}_8\text{-mP16}$ и $\text{Pu}_4\text{-hP8}$
В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин 666
- Низкочастотное рассеяние света и надструктурные группировки в щелочноборатных стеклах
А. А. Осипов, Л. М. Осипова 678
- Фазовые превращения и электрохимические свойства термобработанных стекол состава Li-эгирина
В. В. Русан, И. П. Алексеева, О. С. Дымшиц, Д. В. Агафонов, Л. С. Полякова, Е. В. Сенцова 691
- Исследование миграционных процессов и структурно-химических особенностей стекол системы Ag–As–Se как перспективных материалов для лазерной записи 3D оптических структур
Е. В. Бочагина, В. А. Клинков, В. А. Марков, В. В. Полякова, И. А. Соколов 708
- Структура натриевоборосиликатных стекол: модели и эксперимент
А. А. Осипов, Л. М. Осипова 720
- Инфракрасная спектроскопия композиционных материалов на основе высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия
М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко 746
- Формирование глубокого поверхностного рельефа в фоточувствительных силикатных стеклах
В. П. Каасик, Е. С. Бабич, В. В. Журихина, А. А. Липовский, Д. К. Таганцев 753
- Оптические свойства новых цезийсодержащих кварцоидных стекол
Т. А. Цыганова, М. А. Гирсова, О. А. Пшенко, Л. Н. Куриленко 758
- Фазообразование в системе $\text{GdFeO}_3\text{-SrO}$ при 1200–1400°C
Е. А. Тугова 763
- Кристаллическая структура и термическое расширение твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$
А. П. Шаблинский, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов 773
- Фазовые равновесия в системах $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$
А. А. Финогенов, И. К. Гаркушин, Е. И. Фролов 783

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Новые цезийсодержащие кварцоидные стекла
Т. А. Цыганова, М. А. Гирсова, Л. Н. Куриленко, Л. Ф. Дикая, М. В. Старицын 791

Влияние кислотной активации на сорбционные свойства синтетического монтмориллонита	
<i>О. Ю. Голубева, Е. Ю. Бразовская, Ю. А. Аликина</i>	799
Получение твердых растворов на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, допированных Eu^{3+}	
<i>О. Л. Белоусова, Д. С. Еришов, Е. С. Деркачева, В. Л. Уголков</i>	803
Влияние режима термообработки на морфологию частиц монтмориллонита	
<i>О. Ю. Голубева</i>	809
Адсорбция катионов щелочных металлов из модельных растворов алюмосиликатными сорбентами с различной морфологией частиц	
<i>Е. Ю. Бразовская, Л. Н. Куриленко, О. Ю. Голубева</i>	813

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ: ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ $K45 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{20}$ И $K81 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Hg}_{32}@\text{Hg}_{36}$ И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}-cP46$ И $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}-cI174$

© 2022 г. В. Я. Шевченко¹, *, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр. 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 13.12.21 г.
После доработки 03.02.22 г.
Принята к публикации 05.08.22 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}-cP46$, $a = 10.913 \text{ \AA}$, $Pm-3n$ и $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}-cI174$, $a = 16.557 \text{ \AA}$, $Im-3$. Металлокластеры-прекурсоры определены с использованием алгоритма разложения структурных графов на кластерные структуры и путем построения базисной сетки структуры в виде графа, узлы которого соответствуют положению центров кластеров-прекурсоров S_3^0 . В кристаллической структуре $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}-cP46$ установлены двухслойные икосаэдрические кластеры $K45 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{20}$, а для кристаллической структуры $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}-cI174$ определены трехслойные икосаэдрические кластеры $K81 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Hg}_{32}@\text{Hg}_{36}$ с симметрией $g = m-3$ и Cs-спейсеры. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов из прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

Ключевые слова: интерметаллиды $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}-cP46$ и $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}-cI174$, самосборка кристаллических структур, икосаэдрические кластеры $K45 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{20}$, икосаэдрические кластеры $K81 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Hg}_{32}@\text{Hg}_{36}$

DOI: 10.31857/S013266512110067X

ВВЕДЕНИЕ

С участием атомов щелочных металлов $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ установлено образование около 350 кристаллических структур двойных интерметаллидов A_nB_m [1, 2]. Наиболее многочисленное семейство составляют 130 интерметаллидов Li_nB_m , которым соответствуют 49 структурных типов. Наименее многочисленное семейство включает в себя 42 интерметаллида Cs_nB_m , которым соответствуют 33 структурных типа. В пяти системах Cs–Au, Cs–Pt, Cs–Na, Cs–Rb образуется по одному интерметаллиду, в системе Cs–K – два интерметаллида. В системах Cs–M с $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ установлено об-

разование семи различных структурных типов. В системах Cs–M с $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ десяти интерметаллидам соответствуют 6 структурных типов, а в системах Cs–M с $M = \text{Sb}, \text{Bi}$ одиннадцати интерметаллидам соответствуют 9 структурных типов.

В системе Cs–Hg установлена кристаллизация пяти интерметаллидов Cs_nHg_m с широкой областью изменения состава $\text{Hg} : \text{Cs} = 1\text{--}13.5$ [1, 2]. Из них четыре образуют кристаллохимические семейства $\text{Cs}_2\text{Hg}_4\text{-oI12}$ [3–5], $\text{Cs}_2\text{Hg}_2\text{-aP8}$ [3, 5, 6], $\text{Cs}_{10}\text{Hg}_{38}\text{-tI48}$ [5], $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}\text{-cP46}$ [7, 8]. Интерметаллид $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}\text{-cI174}$ [9] с наибольшим соотношением $\text{Hg}/\text{Cs} = 13.5$ кристаллохимических аналогов не имеет.

В работе [10] проведено моделирование самосборки кристаллических структур трех семейств: $\text{Cs}_2\text{Hg}_4\text{-oI12}$ (состоящего из 55 соединений), $\text{Cs}_2\text{Hg}_2\text{-aP8}$ (из трех соединений) и $\text{Cs}_{10}\text{Hg}_{38}\text{-tI48}$ (из двух соединений). Установлены тетраэдрические металлокластеры $K4 = 0@4$ в $\text{Cs}_2\text{Hg}_2\text{-cI2}$, октаэдрические металлокластеры $K6 = 0@6$ в Cs_2Hg_4 и новый полиэдрический металлокластер $K21 = \text{Cs}@_{\text{Cs}_4}\text{Hg}_{16}$ в $\text{Cs}_{10}\text{Hg}_{38}\text{-tI48}$.

В настоящей работе с помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro [11]) осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}\text{-cP46}$ и $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}\text{-cI174}$.

Работа продолжает исследования [10, 12–14] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур интерметаллидов с применением компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro, позволяющего проводить исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллических структур получены расчетом топологических индексов (координационных последовательностей, точечных и вершинных символов).

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах. Структура образуется в результате самосборки кластеров-прекурсоров. Кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры. Многослойные нанокластеры-прекурсоры не имеют общих внутренних атомов, но они могут иметь общие атомы на поверхности. Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции. Набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Кристаллохимические и топологические данные интерметаллидов представлены в табл. 1.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

При моделировании кристаллической структуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве, т.е. восстанавливается симметрично-топологический код формирования макроструктуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу конвергентной кластерной самосборки. Алгоритм самосборки трехмерной структуры происходит по универсальному принципу максимального (комплементарного) связывания кластеров-прекурсоров при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

Таблица 1. Кристаллохимические и топологические данные интерметаллидов Cs_3Hg_{20} -*cP46* и Cs_6Hg_{81} -*cI174*

Интерметаллид	Группа симметрии	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
				N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Cs_3Hg_{20} - <i>cP46</i>	<i>Pm-3n</i> (223)	Cs1	20Hg	20	54	124	242	364
		Hg1	12Hg	12	32	120	206	332
		Hg2	3Cs + 9Hg	12	54	126	216	360
		Hg3	3Cs + 9Hg	12	56	114	248	362
		Hg4	4Cs + 8Hg	12	58	128	210	386
$Cs_{12}Hg_{162}$ - <i>cI174</i>	<i>Im-3</i> (204)	Cs1	20Hg	20	53	129	232	370
		Hg1	2Cs + 10Hg	12	56	119	218	338
		Hg2	3Cs + 8Hg	11	59	127	230	359
		Hg3	15Hg	15	51	117	213	351
		Hg4	2Cs + 11Hg	13	56	121	218	355
		Hg5	1Cs + 11Hg	12	49	115	207	346
		Hg6	16Hg	16	46	118	214	335
		Hg7	12Hg	12	68	92	240	362

Кристаллическая структура Cs_6Hg_{40} -*cP46*. Кристаллохимическое семейство состоит из Cs_6Hg_{40} и Rb_6Hg_{40} . Параметры кубической ячейки Cs_3Hg_{20} : $a = 10.913 \text{ \AA}$, $V = 1299.67 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. Пространственная группа *Pm-3n* (№ 223) содержит элементы точечной симметрии и соответствующие им позиции Уайкоффа $g = m-3$ (2a), *mmm* (6b), $-4m$ (6c, 6d), 32 (8e) и др.

Локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей приведены в табл. 1. Координационное число (КЧ) атома Cs равно 20; координационный полиэдр имеет 20 вершин, 48 ребер и 30 граней. Для атома Hg1 значение КЧ = 12 соответствует икосаэдрическому кластеру $K13 = Hg@Hg_{12}$ с симметрией *m-3* (рис. 1). 12 атомов Hg2 образуют оболочку икосаэдрического кластера K13 и в локальном окружении кроме центрального атома Hg1 находятся еще 11 атомов (3 атома Cs и 8 атомов Hg).

Установлены 11 вариантов кластерного представления кристаллической структуры Cs_3Hg_{20} -*cP46* (табл. 2). Ниже рассмотрен наиболее быстрой вариант самосборки кристаллической структуры из образующихся в процессе формирования вторых оболочек кластеров $K45 = 1@12@32$ (рис. 2) в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Супраполиэдрческий кластер-димер образуется в результате связывания темплатированных кластеров-прекурсоров $K13 + K13$ (рис. 3). На поверхности кластера $K13$ с участием атомов Hg3, Hg4, и Cs формируется оболочка из 32 атомов $Cs_{12}Hg_{20}$. Темплатированный кластер $K45$ имеет топологию известного кластера Бергмана и химический состав оболочек $Hg@Hg_{12}@Cs_{12}Hg_{20}$ (табл. 3). Образование тетрамера S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей в направлении оси Z (рис. 3). Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании тетрамеров $S_3^2 + S_3^2$.

Кристаллическая структура $Cs_{12}Hg_{162}$ -*cI174*. Параметры кубической ячейки: $a = 16.557 \text{ \AA}$, $V = 4538.84 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ Cs_6Hg_{81} . Пространственная группа *Im-3* (no. 204) со-

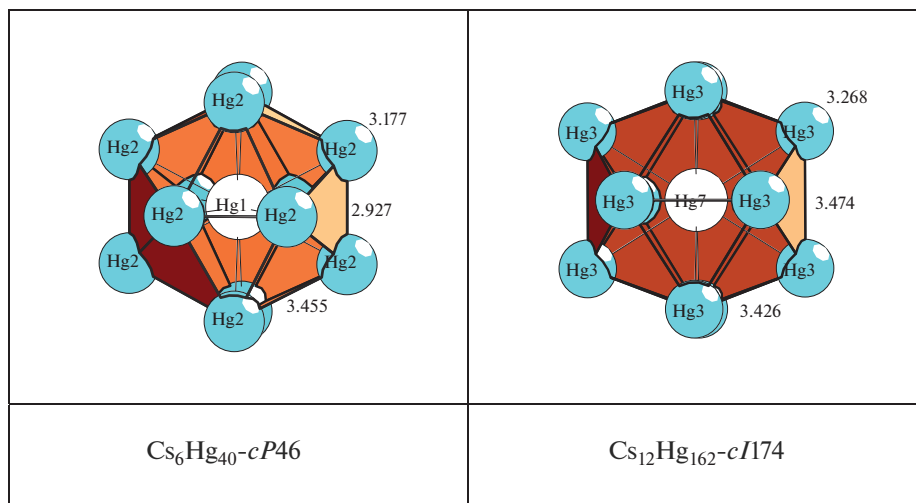


Рис. 1. Икосаэдры $K13 = Hg@Hg_{12}$. Числа указывают длины связей в Å.

держит элементы точечной симметрии и соответствующие им позиции Уайкоффа $g = m-3$ (2a), mmm (6b), -3 (4c), $mm2$ (12d, 12e), 32 (8e), 3 (16f) и др.

Локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей приведены в табл. 1. Так же, как и в кристаллической структуре $Cs_3Hg_{20}-cP46$, атомы Cs имеют КЧ = 20, однако топология координационного полиэдра незначительно от-

Таблица 2. $Cs_3Hg_{20}-cP46$. 11 вариантов кластерного представления кристаллической структуры. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в скобках) и количество атомов в каждой оболочке (в скобках). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA1

1 структурная единица
Hg1(2)(1@12@32)
2 структурные единицы
Hg1(0)(1) Cs1(1)(1@20)
Hg1(1)(1@12) Cs1(1)(1@20)
Hg1(0)(1) Hg4(1)(1@12)
Hg1(1)(1@12) Hg4(1)(1@12)
Hg1(0)(1) Hg3(1)(1@12)
Hg1(1)(1@12) Hg3(1)(1@12)
3 структурные единицы
ZA1(6b)(1)(0@8) Hg1(1)(1@12) Hg3(0)(1)
ZA1(6b)(1)(0@8) Hg1(0)(1) Hg3(0)(1)
ZA1(6b)(1)(0@8) Hg1(0)(1) Hg3(1)(1@12)
ZA1(6b)(1)(0@8) Hg1(1)(1@12) Hg3(1)(1@12)

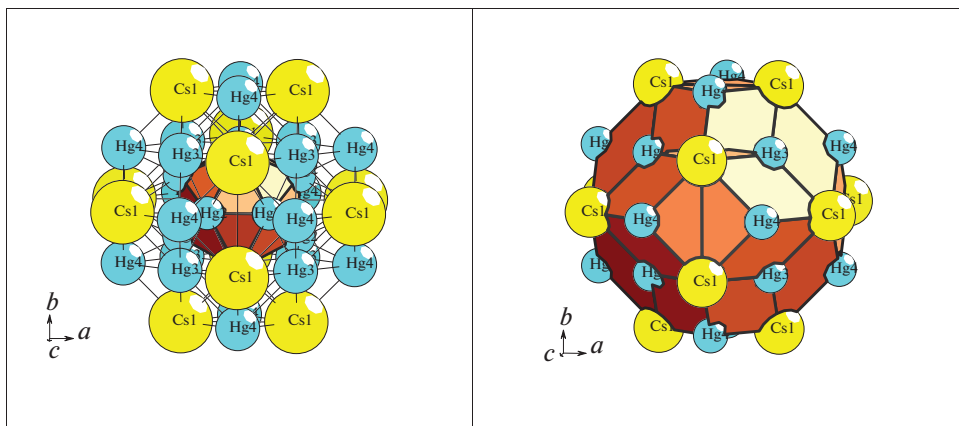


Рис. 2. $\text{Cs}_6\text{Hg}_{40}\text{-cP46}$. Кластер $K45 = \text{Hg}@ \text{Hg}_{12}@ \text{Cs}_{12}\text{Hg}_{20}$.

Таблица 3. $\text{Cs}_3\text{Hg}_{20}\text{-cP46}$. Нанокластер $K45$. Атомы, формирующие внутренний икосаэдр и 32-атомную оболочку. Для оболочек полиэдров в скобках приведено число вершин, ребер и граней

Нанокластер $\text{Hg}_1(2)(1@12 @32)$	
Икосаэдр $\text{Hg}@ \text{Hg}_{12}$	Оболочка $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{20}$
1 Hg1	12 Cs1
12 Hg2	8 Hg3
	12 Hg4
(12, 30, 20)	(32, 84, 54)
Всего 45 атомов	

личается: он содержит 20 вершин, 45 ребер и 27 граней. Для 7 атомов Hg установлены значения КЧ = 11, 12 (три атома), 13, 15 и 16.

На поверхности икосаэдра $\text{Hg}@ \text{Hg}_{12}$ (рис. 1) образуется 68-атомная двухслойная оболочка; состав оболочек кластера характеризуется последовательностью $K81 = \text{Hg}@ \text{Hg}_{12}@ \text{Hg}_{32}@ \text{Hg}_{36}$ (рис. 4). Установлены 20 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (7 вариантов), 3 (10 вариантов), 4 (3 варианта) (табл. 4). Ниже рассмотрен наиболее быстрой вариант самосборки кристаллической структуры из трехслойных кластеров $K81$ в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас (рис. 5).

В элементарной ячейке центр кластера $K81$ расположен в позиции $2a$ с симметрией $g = m-3$. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания кластеров-прекурсоров $K81 + K81$ с участием атомов-спейсеров Cs (табл. 5, рис. 5). Расстояние между центрами кластеров соответствует половине диагонали элементарной ячейки. Образование микрослоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей в

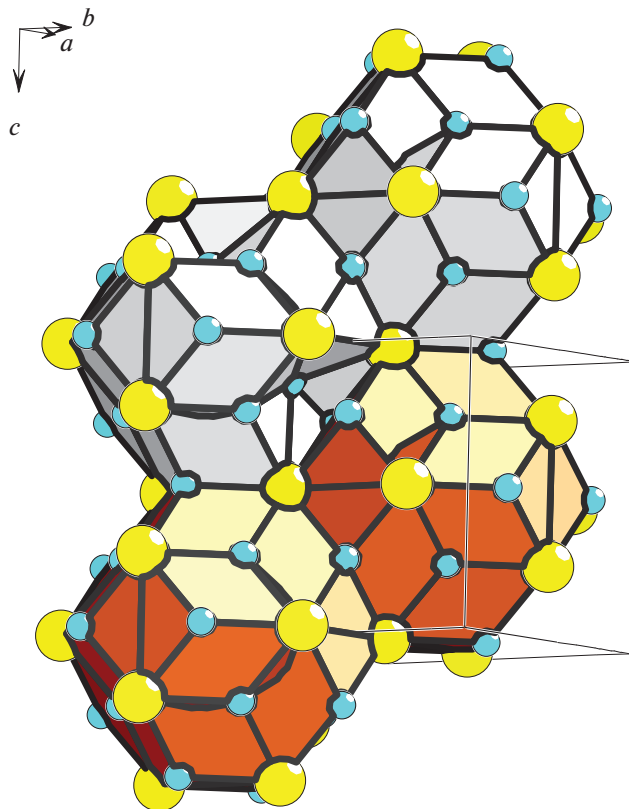


Рис. 3. $\text{Cs}_3\text{Hg}_{20}\text{-cP46}$. Тетрамер $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$.

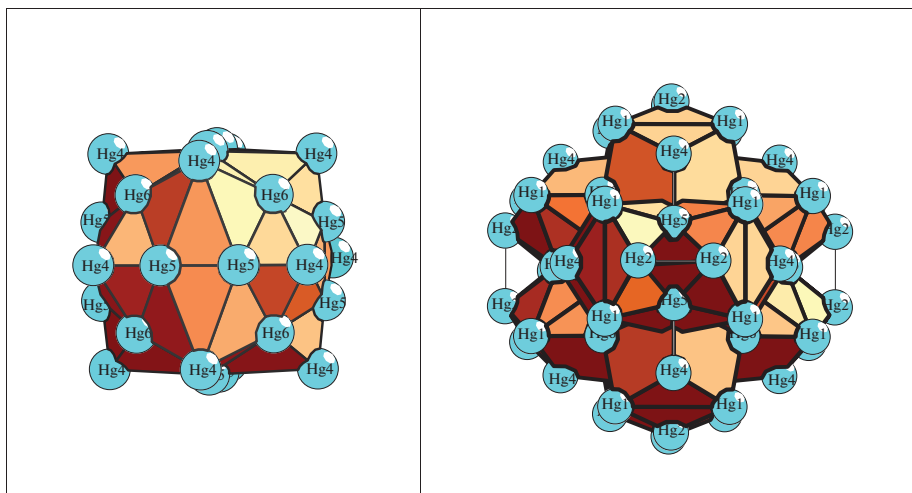


Рис. 4. $\text{Cs}_{12}\text{Hg}_{162}\text{-cI174}$. Кластер $K45 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Hg}_{32}$ (слева) и $K81 = \text{Hg}@\text{Hg}_{12}@\text{Hg}_{32}@\text{Hg}_{36}$ (справа).

Таблица 4. Cs₁₂Hg₁₆₂-с/174. 23 варианта кластерного представления кристаллической структуры. Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1 и ZA2

2 структурные единицы	
Hg7(2)(1@12@68) Cs1(0)(1)	
Hg7(2)(1@12@68) Cs1(1)(1@20)	
Hg7(0)(1) Hg4(1)(1@13)	
Hg7(1)(1@12) Hg4(1)(1@13)	
ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(2)(1@12@68)	
ZA2(8c)(2)(0@8@30) Hg7(0)(1)	
ZA2(8c)(2)(0@8@30) Hg7(1)(1@12)	
3 структурные единицы	
ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(0)(1) Hg4(1)(1@13)	
ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(1)(1@12) Hg4(1)(1@13)	
ZA2(8c)(2)(0@8@30) ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(0)(1)	
ZA2(8c)(2)(0@8@30) ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(1)(1@12)	
ZA2(8c)(1)(0@8) ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(2)(1@12@68)	
ZA2(8c)(1)(0@8) Hg7(2)(1@12@68) Cs1(0)(1)	
ZA2(8c)(1)(0@8) Hg7(1)(1@12) Cs1(1)(1@20)	
ZA2(8c)(1)(0@8) Hg7(2)(1@12@68) Cs1(1)(1@20)	
ZA2(8c)(1)(0@8) Hg7(0)(1) Hg4(1)(1@13)	
ZA2(8c)(1)(0@8) Hg7(1)(1@12) Hg4(1)(1@13)	
4 структурные единицы	
ZA2(8c)(1)(0@8) ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(1)(1@12) Hg4(0)(1)	
ZA2(8c)(1)(0@8) ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(0)(1) Hg4(1)(1@13)	
ZA2(8c)(1)(0@8) ZA1(6b)(1)(0@10) Hg7(1)(1@12) Hg4(1)(1@13)	

Таблица 5. Cs₁₂Hg₁₆₂-с/174. Атомы, формирующие кластерные структуры. Для оболочек полиэдров в скобках приведено число вершин, ребер и граней

Hg7(2)(1@12@68) Cs1(0)(1) и Hg7(2)(1@12@68) Cs1(1)(1@20)			
Кластер K81 = (1@12@68)		Атом	Кластер K21 = 1@20
1 Hg7	24 Hg1	1 Cs1	1 Cs1
12 Hg3	12 Hg2		8 Hg1
	12 Hg4		6 Hg2
	12 Hg5		4 Hg4
	8 Hg6		2 Hg5
(12, 30, 20)	(68, 228, 162)		(20, 45, 27)
Всего 81 атом		1 атом	21 атом

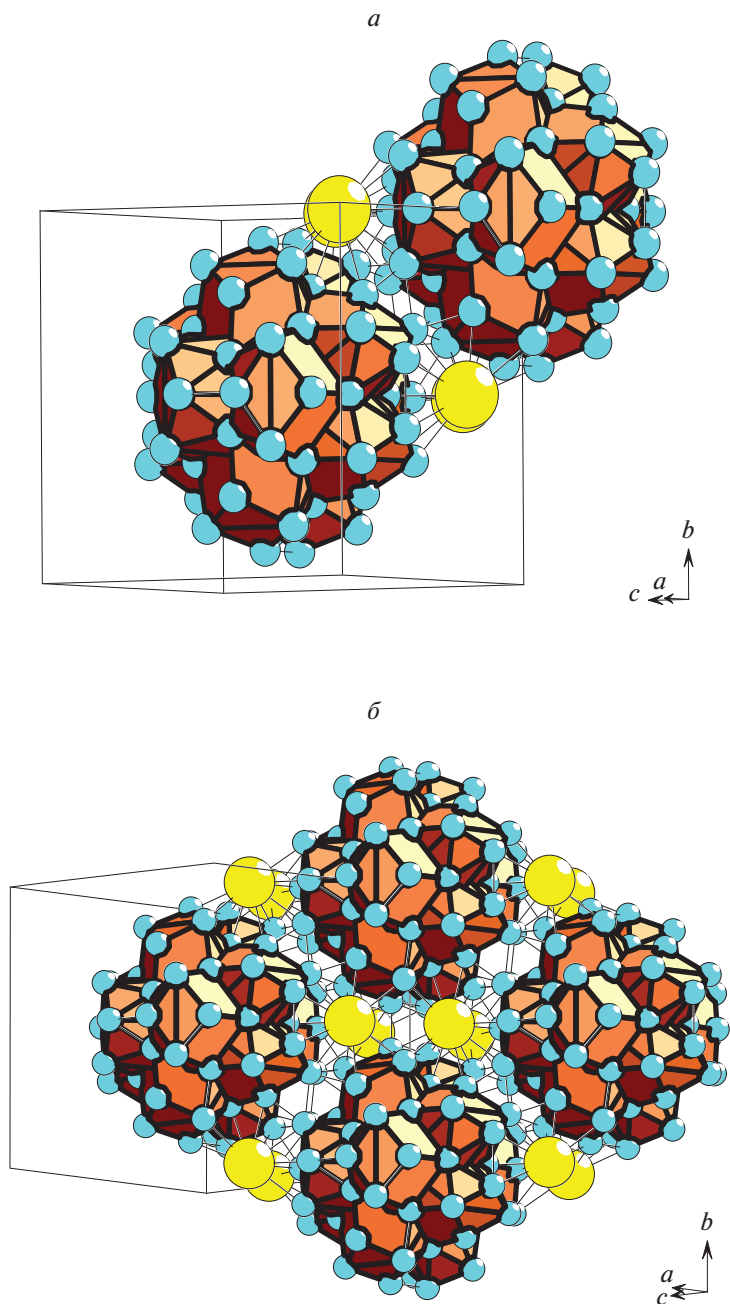


Рис. 5. $\text{Cs}_6\text{Hg}_{81}\text{-c}/174$. Стадии самосборки кристаллической структуры: димер (сверху) и тетрамер (снизу).

направлении диагонали элементарной ячейки (рис. 5). Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании микрослоев S_3^2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов Cs_6Hg_{40} -*cP46*, *Pm-3n* и $Cs_{12}Hg_{162}$ -*cI174*, *Im-3*. В кристаллической структуре Cs_6Hg_{40} -*cP46* установлены икосаэдрические кластеры **K45** = $Hg@Hg_{12}@Cs_{12}Hg_{20}$ с симметрией *m-3*, а для кристаллической структуры $Cs_{12}Hg_{162}$ -*cI174* определены икосаэдрические кластеры **K81** = $Hg@Hg_{12}@Hg_{32}@Hg_{36}$ с симметрией *m-3* и Cs-спейсеры. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов из прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

Анализ самосборки кристаллической структуры выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. P. Villars, K. Cenzual. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Duwell E.J., Baenziger N.C. The crystal structures of K₂Hg and K₂Hg₂ // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 705–710.
4. Deiseroth H.J., Strunck A., Bauhofer W. RbHg₂ und CsHg₂, Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. V. 558. P. 128–136.
5. Deiseroth H.J., Strunck A. Quadratische Hg₄-Cluster in der Verbindung CsHg // Angewandte Chemie. 1987. V. 99. P. 701–702.
6. Deiseroth H.J., Strunck A., Bauhofer W. CsHg, eine ungewöhnliche Variante der Cs Cl – Struktur. Darstellung, Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 575. P. 31–38.
7. Biehl E., Deiseroth H.J. Eine neue, geordnete Defektvariante des Ba Al₄-Strukturtyps // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 389–394.
8. Todorov E., Sevov S.C. Synthesis and structure of the alkali metal amalgams A₃ Hg₂₀ (A = Rb, Cs), K₃Hg₁₁, Cs₅ Hg₁₉, and A₇ Hg₃₁ (A = K, Rb) // Journal of Solid-State Chemistry. 2000. 149. P. 419–427.
9. Hoch C., Simon A. Cs₂ Hg₂₇, the mercury-richest amalgam with close relationship to the Bergman phases // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 853–856.
10. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Интерметаллиды Cs_2Hg_2 -*aP8*, Cs_2Hg_4 -*oI12*, $Cs_{10}Hg_{38}$ -*tI48*: Геометрический и топологический анализ, кластерные прекурсоры *K4*, *K6*, *K21* и самосборка кристаллических структур // Физика и химия стекла. 2022. В печати.
11. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
12. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β , β' -Mg₂Al₃ polymorphs // Inorg. Chem., 2010, V. 49. № 4. P. 1811–1818.
13. Ilyushin G.D. Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // Struct. Chem. 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
14. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Struct. Chem., 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
15. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K13 = \text{Pu}@\text{Pu}_{12}$, $K8 = 0@\text{Pu}_8$ И $K4 = 0@\text{Pu}_4$
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-}mS34$,
 $\text{Pu}_8\text{-}mP16$ И $\text{Pu}_4\text{-}hP8$**

© 2022 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, Г. Д. Илюшин²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр. 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 25.01.22 г.

После доработки 24.06.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ TorosPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-}mS34$ ($V = 749.1 \text{ \AA}^3$, пр. группа $I2/m$), $\text{Pu}_8\text{-}mP16$ ($V = 319.96 \text{ \AA}^3$, пр. группа $P2_1/m$) и $\text{Pu}_4\text{-}hP8$ ($V = 115.02 \text{ \AA}^3$, пр. группа $P6_3/m$). Для $\text{Pu}_8(\text{Pu}_{13})_2$ найдено 39 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 2 до 5. Установлены образующие 3D упаковку икосаэдрические кластеры $K13 = \text{Pu}@\text{Pu}_{12}$ с симметрией $2/m$. В пустотах икосаэдрического каркаса расположены атомы-спейсеры Pu. Для $\text{Pu}_8\text{-}mP16$ установлены образующие 3D упаковку кластеры $K8 = 0@\text{Pu}_8$ с центрами в позициях 2c и 2b с симметрией -1 . Для $\text{Pu}_4\text{-}hP8$ установлены образующие 3D упаковку кластеры $K4 = 0@\text{Pu}_4$ с центром в позиции 4f с симметрией 3. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур из металлокластеров-прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

Ключевые слова: $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-}mP34$, $\text{Pu}_8\text{-}mP16$ и $\text{Pu}_4\text{-}hP8$, самосборка кристаллической структуры, кластеры-прекурсоры $K13 = \text{Pu}@\text{Pu}_{12}$, $K8 = 0@\text{Pu}_8$ и $K4 = 0@\text{Pu}_4$

DOI: 10.31857/S0132665122100018

ВВЕДЕНИЕ

Анализ кристаллических структур металлов, образующихся на границе расплав–твердое тело, показал, что большинство из них кристаллизуется в структурных типах $W\text{-}cI2$, $\text{Cu}\text{-}cF4$, $\text{Mg}\text{-}hP2$ [1, 2]. В структурном типе $W\text{-}cI2$ установлена кристаллизация 44 металлов, в структурном типе $\text{Cu}\text{-}cF4$ – 11 металлов, и в структурном типе $\text{Mg}\text{-}hP2$ – 7 металлов. Кристаллические структуры металлов характеризуются высокими значениями координационных чисел атомов: 12 – для $\text{Cu}\text{-}cF4$ и $\text{Mg}\text{-}hP2$ и 14 – для $W\text{-}cI2$. Структурные типы $\text{Cu}\text{-}cF4$, $\text{Mg}\text{-}hP2$, и $W\text{-}cI2$ характеризуются тетраэдрическими кластерами-прекурсорами $K4$ (рис. 1, [1, 2]).

При понижении температуры многие металлы изменяют тип кристаллической структуры [1–6]. Имеют место переходы из структур типа $W\text{-}cI2$ в $\text{Mg}\text{-}hP2$ (14 металлов), из структур типа $W\text{-}cI2$ в $\text{Cu}\text{-}cF4$ – для Yb, Th, Pa и из структур типа $\text{Cu}\text{-}cF4$ в Mg-

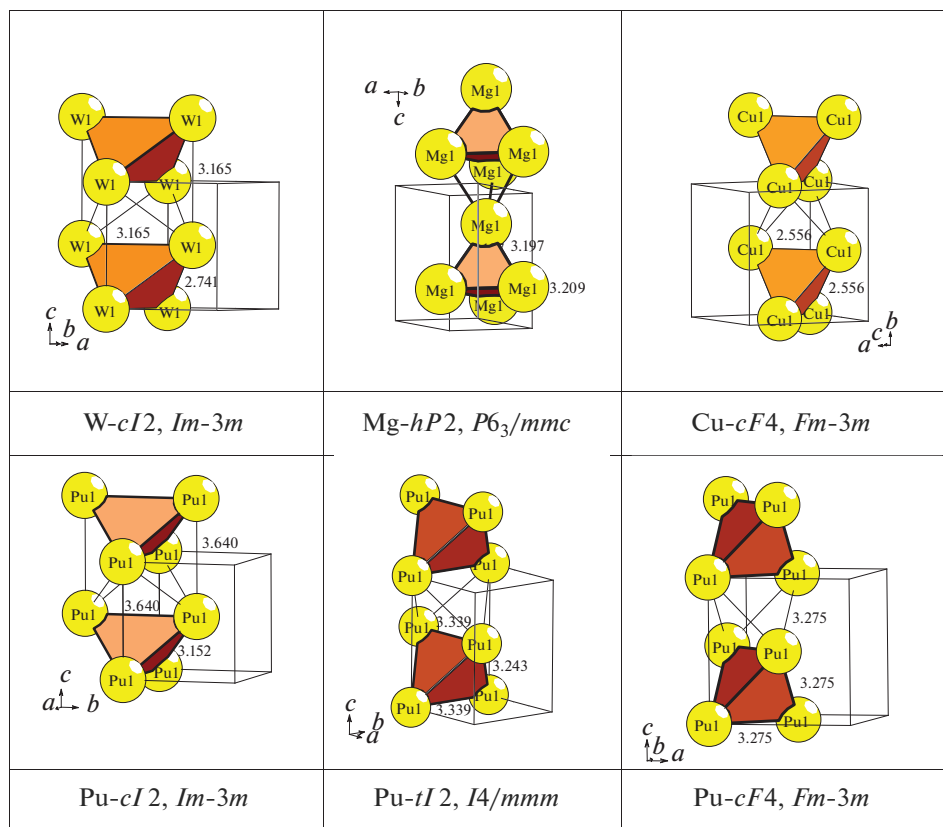


Рис. 1. Тетраэдрические кластеры-прекурсоры кристаллических структур металлов. Числа указывают длины связей в Å.

hP2 для Co. 27 химических элементов со структурами типа *Cu-cF4*, *Mg-hP2* и *W-cI2* не обладают термическим полиморфизмом.

При понижении температуры до комнатной для некоторых металлов установлено образование уникальных кристаллических структур.

Среди *s, d*-элементов для марганца Mn последовательность структурных переходов имеет вид *Mn-cI2* → *Mn-cF4* → *Mn-cP20* → *Mn-cI58*. Кристаллические структуры *Mn-cI2* и *Mn-cF4* входят в кристаллохимические семейства *W-cI2* и *Cu-cF4*. Кристаллические структуры *Mn-cP20* и *Mn-cI58* не имеют аналогов среди других металлов.

Кристаллические структуры Sc, Y, и лантаноиды $L_n =$ от La до Yb характеризуются структурными типами *W-cI2*, *Cu-cF4*, *Mg-hP2* и при низких температурах структурными типами *Nd-hP4* и *Sm-hR3* [3, 4].

Кристаллические структуры актиноидов при высоких температурах характеризуются структурами типа *W-cI2*, *Cu-cF4* (рис. 1), но при понижении температуры уникальными кристаллическими структурами (табл. 1). Наибольшее число – шесть структурных модификаций установлено для плутония [7–10]. При комнатной температуре и высоком давлении установлен переход из моноклинной структуры Pu_8-mP16 в гексагональную структуру Pu_4-hP8 [11], не имеющую аналогов среди металлов.

Таблица 1. Кристаллографические данные актиноидов [3, 4]

Металл	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки в Å и градусах	$V, \text{Å}^3$	Индекс Пирсона
Np	<i>Im-3m</i> (229)	3.520, 3.520, 3.520	43.6	<i>cI2</i>
U	<i>Im-3m</i> (229)	3.532, 3.532, 3.532	44.1	<i>cI2</i>
Pu	<i>Im-3m</i> (229)	3.640, 3.640, 3.640	48.2	<i>cI2</i>
Th	<i>Im-3m</i> (229)	4.110, 4.110, 4.110	69.4	<i>cI2</i>
Pu	<i>I4/mmm</i> (139)	3.339, 3.339, 4.446	49.6	<i>tI2</i>
Pa	<i>I4/mmm</i> (139)	3.940, 3.940, 3.244	50.4	<i>tI2</i>
Pu	<i>Fm-3m</i> (225)	4.631, 4.631, 4.631	99.3	<i>cF4</i>
Cf	<i>Fm-3m</i> (225)	4.780, 4.780, 4.780	109.2	<i>cF4</i>
U	<i>Fm-3m</i> (225)	4.890, 4.890, 4.890	116.9	<i>cF4</i>
Am	<i>Fm-3m</i> (225)	4.894, 4.894, 4.894	117.2	<i>cF4</i>
Bk	<i>Fm-3m</i> (225)	4.997, 4.997, 4.997	124.8	<i>cF4</i>
Pa	<i>Fm-3m</i> (225)	5.031, 5.031, 5.031	127.3	<i>cF4</i>
Cm	<i>Fm-3m</i> (225)	5.039, 5.039, 5.039	127.9	<i>cF4</i>
Th	<i>Fm-3m</i> (225)	5.089, 5.089, 5.089	131.8	<i>cF4</i>
Pu ₄	<i>Fddd</i> (70)	3.159, 5.768, 10.162	185.2	<i>oF8</i>
Pu ₄ (Pu ₁₃)	<i>I2/m</i> (12)	9.284, 10.463, 7.859, 90.00, 92.13, 90.00	762.9	<i>mI34</i>
Pu ₁₆	<i>P12₁/m1</i> (11)	6.179, 4.806, 10.942, 90.00, 101.74, 90.00	318.1	<i>mP16</i>
Pu ₈ -HPr	<i>P6₃/m</i> (176)	5.437, 5.437, 4.493	115.0	<i>hP8</i>

В элементарной ячейке моноклинной α -модификации Pu₈-*mP16* ($V = 319.96 \text{ Å}^3$, пр. группа *P2₁/m*) содержатся 16 атомов Pu, которым соответствуют 8 кристаллографически различных атомов с КЧ = 12 (1 атом), 14 (6 атомов), 16 (1 атом) [10]. Все кристаллографически независимые атомы Pu1–Pu8 лежат в плоскости *m* на высоте $y = 1/4$ и $3/4$. В [5] атомные сетки, расположенные параллельно (010) интерпретированы как состоящие из неправильных четырехугольников и треугольников или только из неправильных треугольников.

В элементарной ячейке другой моноклинной β -модификации Pu₄(Pu₁₃)-*mS34* ($V = 749.1 \text{ Å}^3$, пр. группа *I2/m*) [9] содержатся 34 атома Pu, которым соответствуют 7 типов кристаллографически различных атомов с КЧ = 12 (1 атом), 13 (2 атома), 14 (2 атома), 15 (2 атома). В [5] выделены пентагон-квадратно-треугольные сетки из атомов Pu(1), Pu(2), Pu(3), Pu(4), лежащих в плоскости *m* на высоте $y = 0$ и $1/2$. Атомы Pu(5) и Pu(6) образуют гофрированные гексагон-треугольные сетки лежащие в плоскостях с y -координатами примерно $1/4$ и $3/4$ в плоскостях с $y = 0.15$ и 0.35 и $y = 0.65$ и 0.85 располагаются пары атомов Pu (7) на расстояниях 2.59 Å .

В настоящей работе осуществлен геометрический и топологический анализ уникальных кристаллических структур Pu₄(Pu₁₃)-*mP34*, Pu₈-*mP16*, Pu₄-*hP8* и впервые установлены кластерные прекурсоры *K13*, *K8*, *K4*. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур из металлокластеров-прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ слой $S_3^2 \rightarrow$ каркас S_3^3 .

Работа продолжает исследования [1, 2, 12–14] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением компьютерных методов (пакета программ ToposPro [15]).

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro, позволяющего проводить исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов).

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из кластеров-прекурсоров; кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры не имеют общих атомов; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор кластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Кристаллографические данные для 7 модификаций металлического плутония приведены в табл. 1. Топологические данные структурных модификаций металлического плутония $Pu_4(Pu_{13})-mP34$, Pu_8-mP16 , и Pu_4-hP8 представлены в табл. 2. На рис. 1 даны длины связей атомов Pu в тетраэдрических кластерах-прекурсорах трех кристаллических структур металлического плутония $Pu-cI2$, $Pu-tI2$, и $Pu-cF4$.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кристаллическая структура $(Pu_4)_2(Pu_{13})_2-mS34$. Пространственная гр. группа $I2/m$ с элементами точечной симметрии: $g = 2/m$ (2a, 2b, 2c, 2d,), $-1(4e\ 4f)$, $2(4g, 4h)$, $m(4i)$. Порядок группы 8.

Атом Pu (1) занимают позицию 2a (0,0,0), атомы Pu (2), Pu (3), Pu (4) – позиции 4i в плоскости $y = 0$, атом Pu (5) на оси 2, атомы Pu (6) и Pu (7) в позициях 8j (x, y, z).

Локальное окружение атомов Pu и различающиеся значения координационных последовательностей атомов приведены в табл. 2. Определены значения КЧ (координационных чисел) атомов Pu, равные КЧ = 12 (1 атом), 13 (2 атома), 14 (2 атома), 15 (2 атома).

Метод полного разложения 3D атомной сетки на кластерные структуры использован для определения каркас-образующих кластеров кристаллической структуры. Всего найдено 39 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 2 до 5 (табл. 3).

В результате установлены образующие 3D упаковку икосаэдрические кластеры $K13 = Pu(Pu_{12})$ (табл. 3, рис. 2). В элементарной ячейке центры кластеров $K13$ расположены в позициях 2a с симметрией $2/m$ (рис. 3). Кластер $K13$ образован из пяти кристаллографически независимых атомов Pu1, Pu2, Pu3, Pu6, Pu7. Два атома Pu4 и Pu5 являются спейсерами, занимающие позиции в пустотах каркаса.

Первичная цепь. Образование первичной цепи S_3^1 из кластеров $K13$ происходит с индексом связанности $P_{лок} = 5$ (рис. 2). Атомы-спейсеры Pu4 и Pu5 расположены между кластерами $K13$ и образуют с ними по 4 связи (рис. 2). Центр димера находится в позиции $4e(1/4, 1/4, 1/4)$ с симметрией $g = -1$.

Таблица 2. Кристаллографические и топологические данные структурных модификаций плутония

Металл	Группа симметрии	Атом	Координационные последовательности				
			N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
Pu ₄ (Pu ₁₃)- <i>mI34</i>	<i>I2/m</i>	Pu1	12	46	116	202	344
		Pu2	15	53	122	213	347
		Pu3	13	47	112	203	339
		Pu4	15	53	116	221	347
		Pu5	14	52	118	216	347
		Pu6	14	51	113	213	341
		Pu7	13	53	120	218	350
Pu ₈ - <i>mP16</i>	<i>P2₁/m</i>	Pu1	12	50	116	210	332
		Pu2	14	54	120	212	334
		Pu3	14	54	120	212	334
		Pu4	14	50	118	220	334
		Pu5	14	54	122	214	334
		Pu6	14	50	120	220	332
		Pu7	14	52	120	212	330
		Pu8	16	56	120	210	330
Pu- <i>hP8</i>	<i>P6₃/m</i>	Pu1	12	50	120	212	324
		Pu2	14	52	118	210	326

Самосборка слоя. Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей со сдвигом (рис. 3). На этой стадии самосборки также происходит локализация атомов-спейсеров Pu4 и Pu5 между кластерами K13.

Самосборка каркаса. Октамер из восьми кластеров K13 формируется при связывании двух микрослоев со сдвигом (рис. 4). Центр супракластера находится в позиции 2c (1/2, 0, 0) с симметрией $g = -1$.

Кристаллическая структура Pu₈-mP16. Пространственная группа $P 12_{1/m} 1$ с элементами точечной симметрии: $g = -1$ (2a, 2b, 2c, 2d), m (2e). Порядок группы 4.

Локальное окружение атомов Pu и значения координационных последовательностей приведены в табл. 2. Определены значения КЧ (координационных чисел) атомов Pu, равные CN = 12 (1 атом), 14 (6 атомов), 16 (1 атом).

Установлены кластеры K8(2b) и K8(2c) образующие 3D упаковку (табл. 3, рис. 5). В элементарной ячейке центры двух кристаллографически различных кластеров расположены в позициях 2b и 2c с симметрией -1 (рис. 5). Кластер K8(2b) образован из четырех кристаллографически независимых из атомов Pu3, Pu4, Pu5, Pu6 (лежащих в плоскости m). Кластер K8(2c) образован из четырех кристаллографически независимых атомов Pu1, Pu2, Pu7, Pu8 (также лежащих в плоскости m).

Первичная цепь. Образование первичной цепи S_3^1 из кластеров K8(2c) + K8(2c) и из кластеров K8(2b) + K8(2b) происходит с индексом связанности $P = 9$ в направлении

Таблица 3. Pu₄(Pu₁₃)-*mI34*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3 и 5 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в скобках) и количество атомов в каждой оболочке (в скобках). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA1–ZA5

2 структурные единицы
Pu1(0)(1) Pu5(1)(1@14)
Pu1(1)(1@12) Pu5(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA5(4f)(1)(0@12) Pu1(1)(1@12)
3 структурные единицы
ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(0)(1) Pu5(1)(1@14)
ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12) Pu5(0)(1)
ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12) Pu5(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@10) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(0)(1)
ZA2(2c)(1)(0@10) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA3(2d)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA3(2d)(1)(0@8) ZA2(2c)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA4(4e)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA4(4e)(1)(0@8) ZA2(2c)(1)(0@10) Pu1(0)(1)
ZA4(4e)(1)(0@8) ZA2(2c)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(0)(1)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA3(2d)(1)(0@8) Pu1(0)(1)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA3(2d)(1)(0@8) Pu1(1)(1@12)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA4(4e)(1)(0@8) Pu1(0)(1)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA4(4e)(1)(0@8) Pu1(1)(1@12)
5 структурных единиц
ZA4(4e)(1)(0@8) ZA3(2d)(1)(0@8) ZA2(2c)(1)(0@10) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(0)(1)
ZA4(4e)(1)(0@8) ZA3(2d)(1)(0@8) ZA2(2c)(1)(0@10) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA4(4e)(1)(0@8) ZA3(2d)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(0)(1)
ZA5(4f)(1)(0@12) ZA4(4e)(1)(0@8) ZA3(2d)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@10) Pu1(1)(1@12)

оси *x*. В первичной цепи расстояние между кластерами соответствует значению трансляции $a = 6.183 \text{ \AA}$ (рис. 5).

Самосборка слоя. Образование слоя происходит при связывании *x* цепей S_3^1 из кластеров *K8*(2c) и цепей S_3^1 из кластеров *K8*(2b) с индексом связанности $P = 21$ (рис. 5).

Самосборка микрокаркаса. Октамер из восьми кластеров *K8* формируется при связывании двух микрослоев (рис. 6). Центр октамера находится в позиции 4f (0.25, 0.50 0.25).

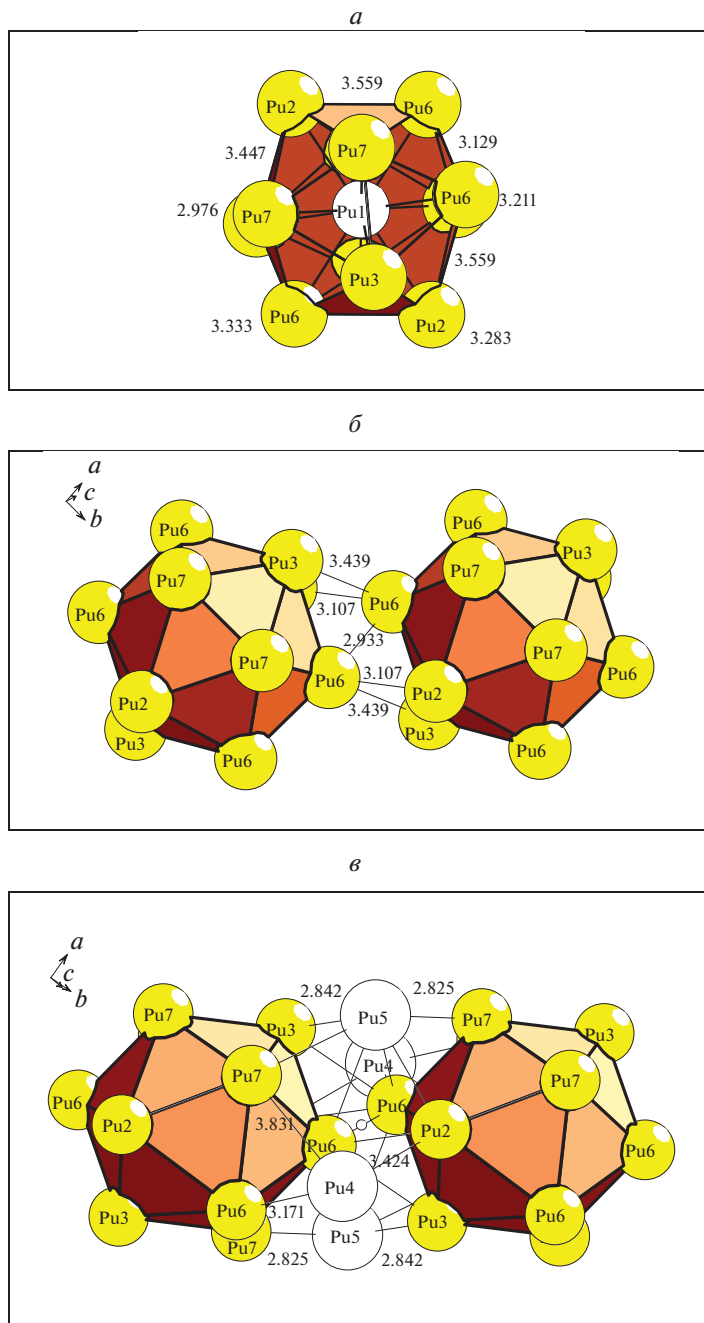


Рис. 2. $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-}mP34$. Кластер-прекурсор $S_3^0 = \text{Pu}@\text{Pu}_{12}$ (а), первичная цепь $S_3^1 = K13 + K13$ (б), первичная цепь $S_3^1 = K13 + K13 + \text{Pu}$ -спейсеры (в).

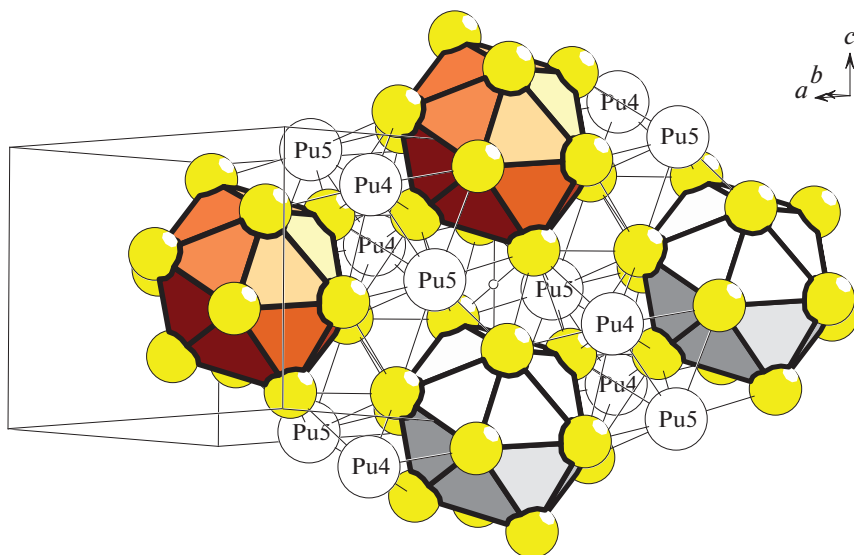


Рис. 3. $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-}mP34$. Слой $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1 + \text{Pu-спейсеры}$.

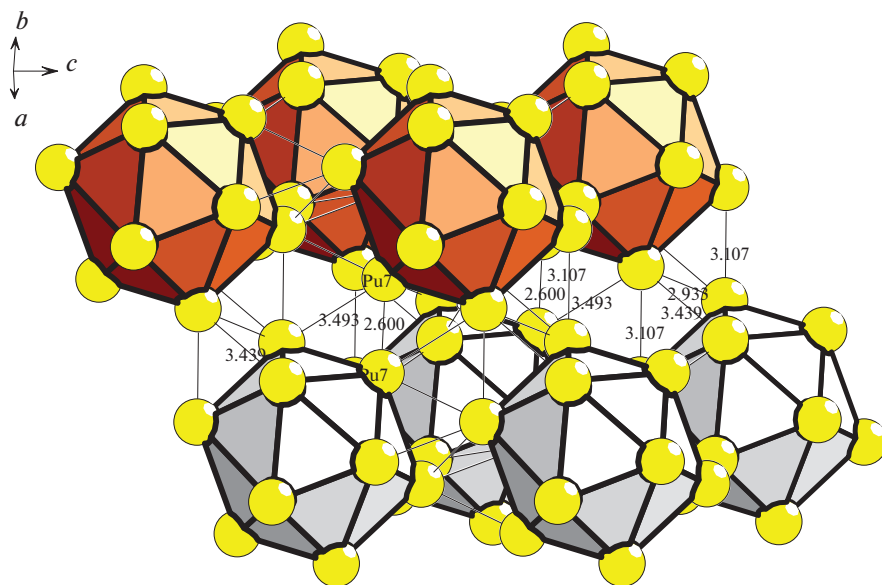


Рис. 4. $\text{Pu}_4(\text{Pu}_{13})\text{-}mP34$. Каркас $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$.

Кристаллическая структура $(\text{Pu}_4)_2\text{-}hP8$. Пространственная пр. группа $P6_3/m$ с элементами точечной симметрии: $g = -6(2a), -3(2b), -6(2c, 2d), 3(4e, 4f), -1(6g), m(6h)$. Порядок группы 12. Локальное окружение атомов Pu и значения координационных последовательностей приведены в табл. 2.

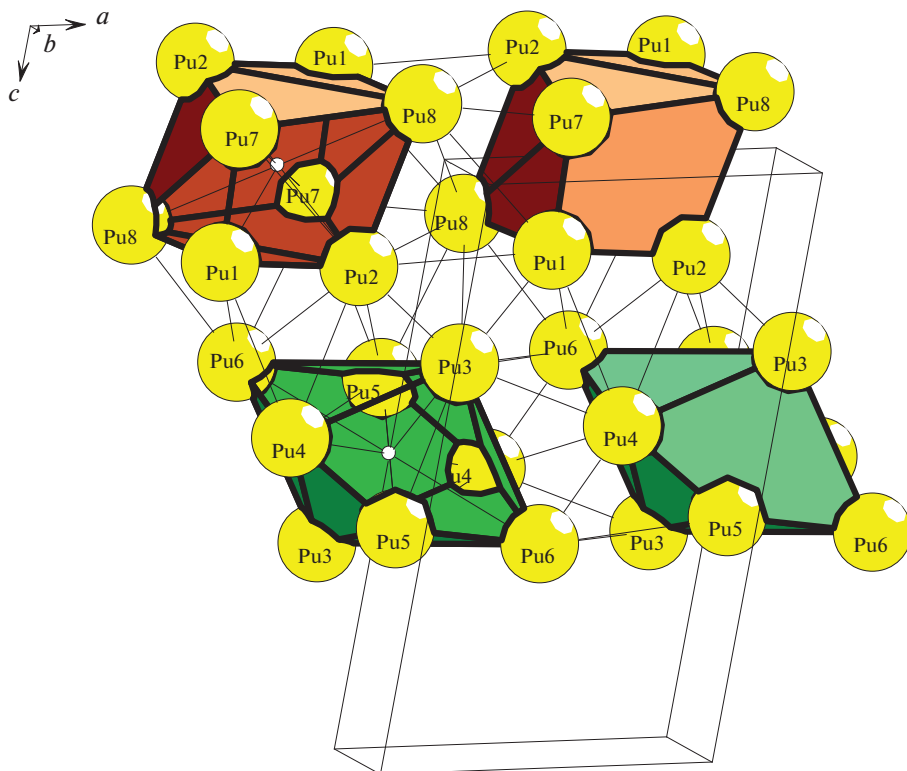


Рис. 5. Pu₈-mP16. Слой S_3^2 из первичных цепей S_3^1 из кластеров $K8(2c) + K8(2c)$ и S_3^1 из кластеров $K8(2b) + K8(2c)$.

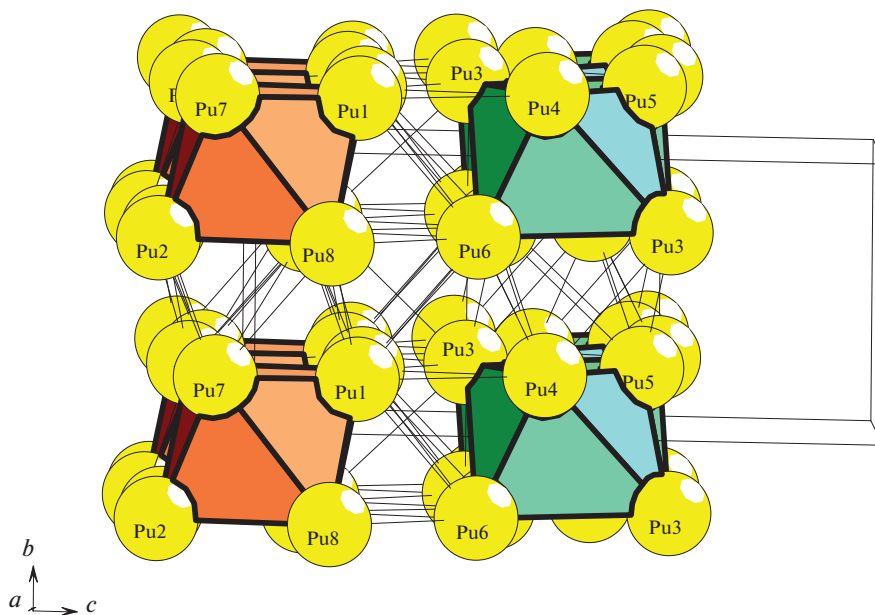


Рис. 6. Pu₈-mP16. Каркас из слоев из кластеров $K8(2c)$ и из кластеров $K8(2b)$.

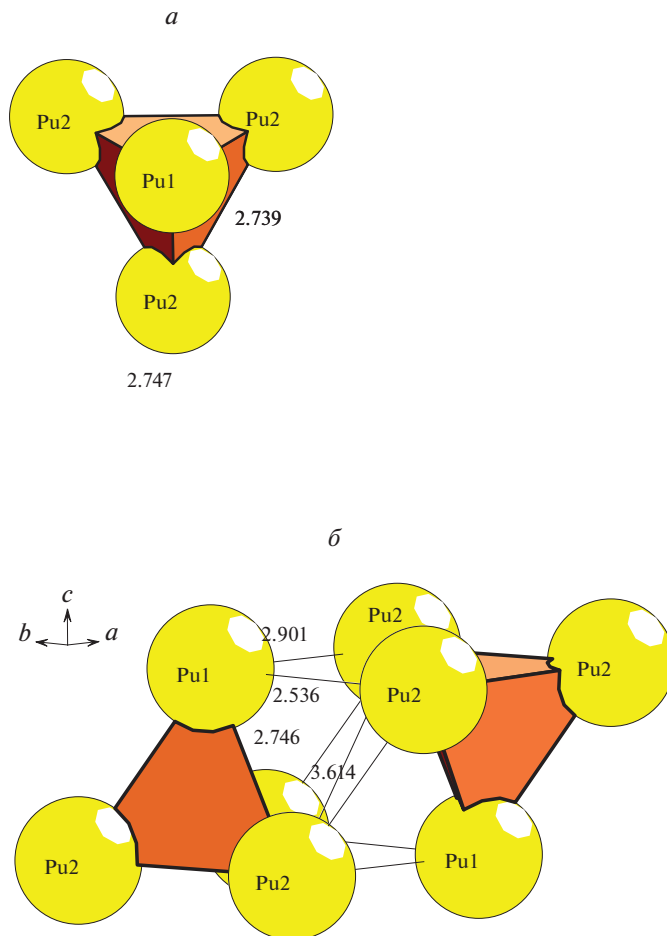


Рис. 7. $(Pu_4)_2-hP8$. Кластер-прекурсор $S_3^0 = 0@Pu_4$ (а), первичная цепь $S_3^1 = S_3^0 + S_3^0$ (б).

Установлены образующие 3D упаковку тетраэдрические кластеры $K4 = 0@Pu_4$ (рис. 7). Кластер $K4$ образован из двух кристаллографически независимых атомов $Pu1$, расположенных в позиции $2d$ с симметрией -6 и атомов $Pu2$ расположенных в позиции $6h$ с симметрией m . В элементарной ячейке центр кластер $K4$ расположен в позиции $4f$ с симметрией 3 .

Первичная цепь. Образование первичной цепи S_3^1 из кластеров $K4 + K4$ происходит с индексом связанности $P_{лок} = 7$ (рис. 7).

Самосборка микрослоя. Образование слоя происходит при связывании первичных цепей S_3^1 с индексом связанности $P_{лок} = 14$ (рис. 8).

Самосборка каркаса. Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке микрослоев S_3^2 из восьми кластеров $K4$ в направлении оси z (рис. 8). Расстояние между микрослоями в направлении оси x соответствует значению трансляции гексагональной ячейки $a = 5.437 \text{ \AA}$. Центр каркаса находится в позиции $2b (0, 0, 0)$ с симметрией -3 .

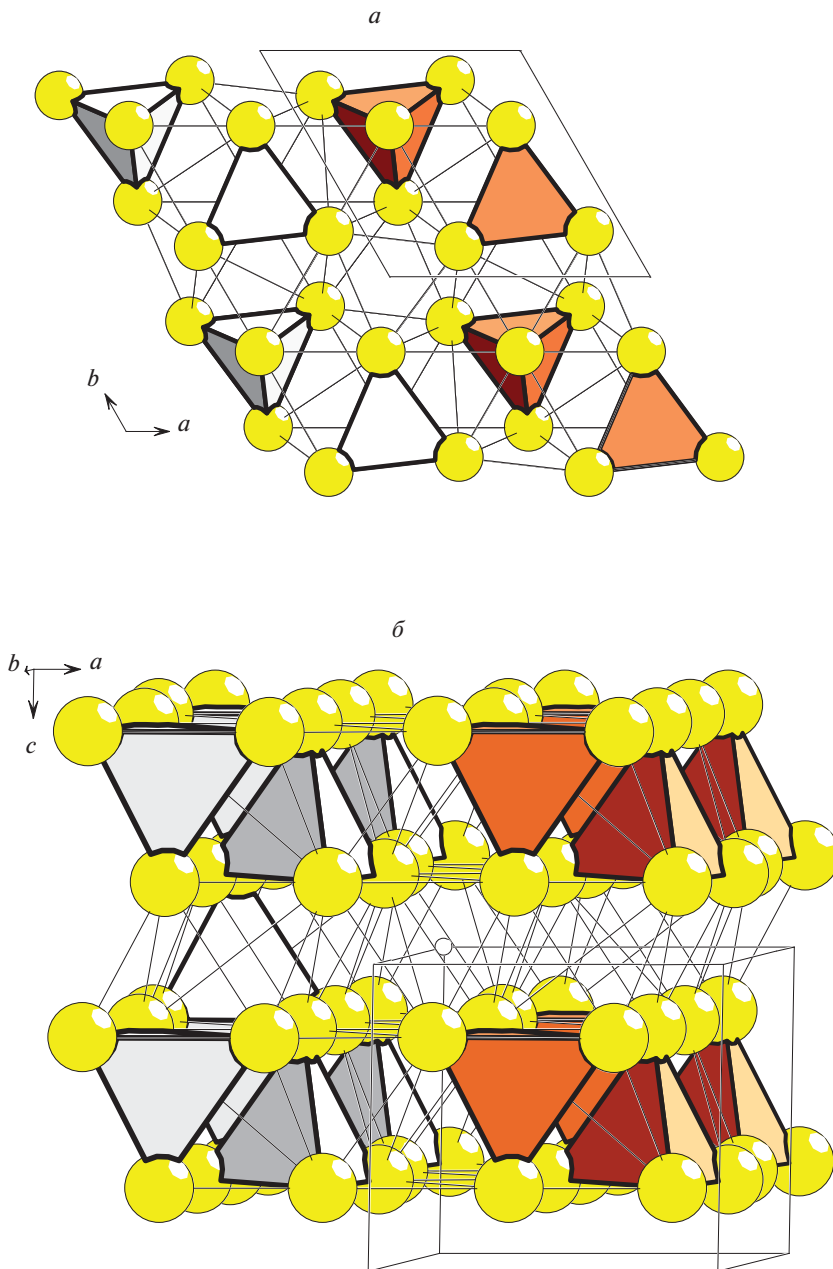


Рис. 8. $(Pu_4)_2-hP8$. Слой $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$ (а), каркас $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$ (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $Pu_8(Pu_{13})_2-mS34$, Pu_8-mP16 и Pu_4-hP8 . Для $Pu_8(Pu_{13})_2$ установлены каркас-образующие икосаэдрические кластеры $K13 = Pu(Pu_{12})$ и атомы-спейсеры Pu , расположенные в пу-

стотах каркаса. Для $\text{Pu}_8\text{-}mP16$ установлены каркас-образующие кластеры $K8 = 0@8\text{Pu}$ и для $\text{Pu}_4\text{-}hP8$ – кластеры $K4 = 0@4\text{Pu}$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур металлов из металлокластеров-прекурсоров S_3^0 в виде: цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

Авторы благодарят В.А. Блатова за предоставления для расчетов пакета программ ToposPro.

Анализ самосборки кристаллических структур выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ 20-13-00054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: УРСС, 2003. 376 с.
2. *Илюшин Г.Д.* Symmetry and Topology Code (Program) of Crystal Structure Cluster Self-Assembly for Molecular and Framework Compounds // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. V. 59. № 13. P. 1568–1626.
3. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
4. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
5. *Лирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1 и 2. М.: Мир. 1977.
6. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, Т. 1–3. 1987.
7. *Ellinger F.H.* Crystal structure of delta-prime plutonium and the thermal expansion characteristics of delta, delta-prime and epsilon plutonium // Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. 1956. V. 206. P. 1256–1259.
8. *Zachariasen W.H., Ellinger F.H.* Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. XXIV. The Crystal Structure and Thermal Expansion of γ -Plutonium // Acta Crystallographica. 1955. V. 8. P. 431–433
9. *Zachariasen W.H., Ellinger F.H.* The crystal structure of beta plutonium metal // Acta Crystallographica. 1963 V.16. P. 369–375
10. *Zachariasen W.H., Ellinger F.H.* The crystal structure of alpha plutonium metal // Acta Crystallographica. 1963. V. 16. P. 777–783.
11. *Dabos-Seignon S., Dancausse J.P., Gering E., Heathman S., Benedict U.* Pressure-induced phase transition in alpha-Pu // Journal of Alloys Compd. 1993 V. 190. P. 237–242.
12. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый трехслойный нанокластер-прекурсор $K211 = 0@14@80@116$ в кристаллической структуре $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-}cP672$ // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 6. С. 623–630.
13. *Ilyushin G.D.* Modeling of the Self-Organization Processes in Crystal-Forming Systems. Tetrahedral Metal Clusters and the Self-Assembly of Crystal Structures of Intermetallic Compounds // Crystallography Reports. 2017. V. 62. 5. P. 670–683.
14. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds $A_{16}^{16}B_{12}^{12}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallography Reports. 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
15. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

НИЗКОЧАСТОТНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И НАДСТРУКТУРНЫЕ ГРУППИРОВКИ В ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. А. А. Осипов¹, *, Л. М. Осипова¹

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

*e-mail: armenakosipov32@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.22 г.

После доработки 24.06.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В данной работе мы попытались установить структурную основу поведения корреляционной длины, l_c (параметр, характеризующий линейный размер структурных неоднородностей), как функции содержания оксида-модификатора в литиево- и натриевооборотных стеклах. При содержании модифицирующего оксида вплоть до ~30 мол. %, рассматриваемые стекла характеризуются значительным подобием строения в области ближнего порядка (распределением базовых структурных единиц) при существенном отличии их химического строения и, как следствие, строения в области среднего порядка. На основе данных термодинамического моделирования (распределения надструктурных группировок) и геометрического анализа структурных группировок в области среднего порядка, присутствующих в $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ стеклах, выполнен расчет среднего размера области упорядоченного расположения атомов, $\langle R \rangle$. Сопоставление корреляционной длины l_c и среднего размера $\langle R \rangle$ показало наличие простой линейной и универсальной взаимосвязи между этими двумя параметрами, характеризующими структурные особенности стекол на различных пространственных масштабах. Существование такой взаимосвязи означает, что изменение корреляционной длины тесно связано с особенностями распределения надструктурных группировок, а не с модификацией структуры стекол на уровне базовых структурных единиц.

Ключевые слова: щелочноборатные стекла, ближний порядок, средний порядок, бозонный пик, длина корреляции

DOI: 10.31857/S0132665122600327

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью спектров комбинационного рассеяния света стеклообразных материалов является широкая, асимметричная, низкочастотная (с максимумом в области $10-100 \text{ см}^{-1}$) полоса, которая не наблюдается в спектрах кристаллических материалов. Известно, что эта полоса связана с рассеянием света первого порядка на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе и, поэтому, она получила название “бозонного пика” (БП). Общепринято, что БП является проявлением в спектрах рассеяния света материалов с нарушенной трансляционной симметрией (отсутствует дальний порядок) избыточной (по отношению к дебаевской, которая описывает упорядоченные среды) плотности колебательных состояний (ПКС). Исходя из универсальности бозонного пика (его присутствия в низкочастотных спектрах неупорядоченных материалов с существенно различной природой химической

связи), к настоящему времени предложен целый ряд моделей для объяснения его происхождения [1–17]. Несмотря на различные физические основы, заложенные в этих моделях, большинство из них сходятся в том, что колебательные возбуждения, ответственные за избыточную ПКС в стеклообразных материалах и, как следствие, за появление в спектрах бозонного пика, могут быть приписаны существованию в материале некоторого характерного масштаба, на котором он не может больше рассматриваться как однородная среда. Линейный размер корреляции физических параметров материала на этом масштабе получил название длины или радиуса среднего порядка. Линейный размер структурных неоднородностей стекла на масштабах среднего порядка (корреляционная длина) может быть выражен через отношение скорости распространения звуковых волн в стекле к частоте максимума бозонного пика [6, 18–22]

$$l_c \approx S \frac{V_l}{c\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}}, \quad (1)$$

где V_l – скорость распространения поперечных звуковых волн, c – скорость света, $\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}$ – частота максимума бозонного пика, S – зависящий от модели коэффициент пропорциональности (~ 0.5 – 1). Величина корреляционной длины в неорганических стеклах, как правило, лежит в пределах 10–30 Å. Считается, что стекла с более плотной упаковкой атомов характеризуются меньшими значениями l_c , а для стекол с менее плотной упаковкой атомов, наоборот, типичны более высокие значения корреляционной длины [11, 23].

В бинарных щелочноборатных стеклах тип катиона существенно влияет на характер зависимости положения бозонного пика от содержания щелочного оксида. Это, в свою очередь, отражается и на поведении корреляционной длины как функции состава стекла. Например, в стеклах литиевоборатной системы, максимум бозонного пика значительно и практически линейно смещается в область высоких частот с увеличением содержания Li_2O [3, 24–27]. Ничего подобного не наблюдается в низкочастотных спектрах цезиевоборатных стекол. Здесь, увеличение концентрации Cs_2O очень слабо влияет на частоту бозонного пика [24, 25]. В то же время известно, что модификация локальной структуры (структуры в области ближнего порядка) стекол системы M_2O – B_2O_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) с содержанием M_2O менее 25–30 мол. % связана, главным образом, с преобразованием симметричных боратных треугольников BO_3 в тетраэдры $[\text{BO}_4]^-$ ($2\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \Rightarrow 2[\text{BO}_4]^- \text{Na}^+$, O – мостиковый атом кислорода). Как результат, тип катиона не оказывает существенного влияния на концентрацию 4-координированных атомов бора, в частности и на распределение базовых структурных единиц, в целом, в щелочноборатных стеклах в обозначенном диапазоне составов [28–30]. Отсюда следует, что нет никаких оснований полагать, что модификация структуры щелочноборатных стекол в области ближнего порядка может служить структурной основой для объяснения зависимости корреляционной длины l_c от состава стекла.

Однако распределение базовых структурных единиц в щелочноборатных стеклах не отражает всей сложности их строения. Существенная часть базовых структурных единиц входит в состав так называемых надструктурных группировок со строго определенным расположением атомов [31, 32]. Иными словами, надструктурные группировки состоят из строго ориентированных относительно друг друга базовых структурных единиц и отсутствие в таких группировках внутренних степеней свободы в виде вариаций длин связей и торсионных углов, позволяет рассматривать их как структуры среднего порядка. Результаты термодинамического моделирования в рамках подхода, разработанного Шахматкиным и Ведищевой [33], предсказывают существенное влияние типа щелочного катиона на химическое строение щелочноборатных стекол, и, как

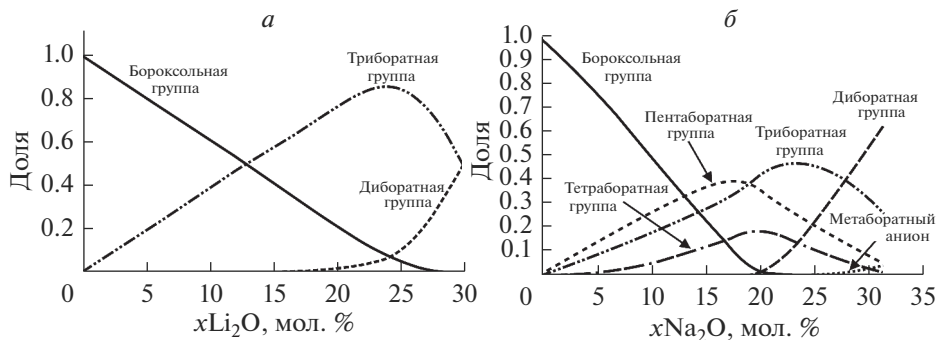


Рис. 1. Распределение структурных группировок среднего порядка в литиево- (а) и натриевоборатных (б) стеклах с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. %.

следствие, на распределение надструктурных группировок [34, 35], даже в той области составов ($0 \leq x \leq 25-30$ мол. %, x — концентрация щелочного оксида), где распределение базовых структурных единиц практически не подвержено влиянию типа катиона. (Под химическим строением стекол подразумевается совокупность солеобразных продуктов взаимодействия оксидов, совпадающих по своей стехиометрии с кристаллическими соединениями, представленными на фазовой диаграмме рассматриваемой системы, и непрореагировавших оксидов [33, 35]).

Например, в стеклообразном B_2O_3 до 70–80% полностью полимеризованных планарных BO_3 единиц входят в состав $\text{B}_3\text{O}_3\text{O}_3$ бороксольных колец и бороксольная группа является единственной надструктурной группировкой, существующей в данном стекле [36, 37]. Добавление оксида лития приводит, главным образом, к преобразованию бороксольных колец в триборатные ($\text{B}_3\text{O}_3\text{O}_4^-$) группы, когда концентрация Li_2O в стекле не превышает 15 мол. % (см. рис. 1а). Начиная с этого состава в структуре, наряду с триборатными группами, начинают образовываться еще и диборатные группы, $\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_4^{2-}$. Концентрация диборатных групп постепенно увеличивается с ростом содержания Li_2O и становится равной концентрации триборатных групп при $x\text{Li}_2\text{O} \approx 30$ мол. %. Таким образом, в стеклах литиевоборатной системы с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. % возможно образование трех типов различных надструктурных группировок.

Как видно из рис. 1б, натриевоборатные стекла характеризуются более сложным распределением надструктурных группировок. В этой системе в том же диапазоне составов возможно образование шести различных структур в области среднего порядка: бороксольное кольцо ($\text{B}_3\text{O}_3\text{O}_3$), триборатное кольцо ($\text{B}_3\text{O}_3\text{O}_4^-$), пентаборатная группа ($\text{B}_5\text{O}_6\text{O}_4^-$), тетраборатная группа ($\text{B}_4\text{O}_5\text{O}_4^{2-}$) и метаборатное кольцо (B_3O_3^-). Следует отметить, что тетраборатная группа обычно не рассматривается как самостоятельная надструктурная группировка, поскольку состоит из связанных между собой, посредством мостикового атома кислорода, пентаборатной и триборатной групп. По этой причине, тетраборатная группа не представлена в распределении надструктурных группировок в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, опубликованном в работе [35]. С другой стороны, эта группа, так же, как и другие надструктурные группировки, состоит из строго ориентированных относительно друг друга базовых структурных единиц, а значит, также является структурным образованием в области среднего по-

рядка. Исходя из этого, тетраборатная группа была включена нами в рассмотрение (см. распределение, представленное на рис. 1б). Полученное распределение структур среднего порядка является модифицированной формой распределения, опубликованного в работе [35] в предположении, что концентрация тетраборатных группировок пропорциональна произведению концентраций триборатных колец и пентаборатных групп (коэффициент пропорциональности был принят равным единице). Как следует из этого распределения, в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ увеличение концентрации оксида-модификатора приводит, в первую очередь, к трансформации борокольных колец одновременно в три- и пентаборатные группы. Тетраборатные группы появляются в структуре в непренебрежимом количестве, когда содержание оксида натрия приближается к 5 мол. % и присутствуют в максимальном количестве в стекле состава $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{B}_2\text{O}_3$. Начиная с этого же состава (приблизительно) в структуре натриево-боратных стекол образуются диборатные группы, а по мере приближения к 25 мол. % содержания Na_2O появляются, в небольшом количестве, кольцевые метаборатные анионы $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$.

Приведенные примеры позволяют предположить, что микроскопическая природа поведения корреляционной длины, как функции содержания модифицирующего оксида в стекле, может быть связана с изменениями концентрации различных надструктурных группировок в щелочноборатных стеклах. Очевидно, что если данное предположение верно, можно ожидать наличие простой линейной взаимосвязи между корреляционной длиной и средним размером, $\langle R \rangle$, области упорядоченного расположения атомов в пределах или вблизи надструктурных единиц, выраженным через концентрации надструктурных группировок, N_i , и их характеристический размер, R_i :

$$\langle R \rangle = \sum N_i(x) R_i. \quad (2)$$

Ранее, мы уже обращались к этому вопросу на примере стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [38]. Анализ, проведенный в работе [38], действительно подтвердил существование линейной взаимосвязи между величинами l_c и $\langle R \rangle$ в случае натриевоборатных стекол. Однако, остается неясным, является ли такая линейная взаимосвязь характерной особенностью только стекол натриевоборатной системы или она имеет более общей характер и наблюдается и для других щелочноборатных стекол. Поэтому, в продолжение ранее проведенного исследования [38], в данной работе мы обратились к стеклам литиевоборатной системы и сопоставили полученные результаты с теми, которые были получены для стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида-модификатора, меняющимся от 0 до, приблизительно, 30 мол. %, были синтезированы из борной кислоты (H_3BO_3), как источника B_2O_3 , и карбоната лития Li_2CO_3 как источника оксида Li_2O . Все стекла были синтезированы методом закалки расплавов. Исходные реагенты, взятые в необходимом количестве, тщательно перемешивались и помещались в платиновый тигель. Масса шихты во всех случаях составляла 15 г. Платиновый тигель с шихтой помещался в электрическую печь, температура которой постепенно увеличивалась до $\sim 730-1000^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава стекла). При заданной температуре образец выдерживался в течение двух часов, после чего температура повышалась до $1100-1150^\circ\text{C}$ и плавление продолжалось еще в течение одного часа. Затем, прозрачный и не содержащий газовых пузырей образец, переливался в предварительно подогретую стальную изложницу для получения образца в форме параллелепипеда размерами $7 \times 7 \times 10$ мм. После закалки расплава образцы стекол отжигались при температурах на $5-10^\circ\text{C}$ ниже температуры стеклования в течение 3 ч. Для каждого стекла изготавлива-

лось два образца, один из которых затем использовался для измерения спектров низкочастотного рассеяния света, а второй для измерения плотности стекла. Значения плотностей синтезированных стекол в последующем использовались для косвенного контроля их состава. Плотность стекол измерялась методом Архимеда (взвешиванием образца на воздухе и в иммерсионной жидкости) и рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{W_A}{W_A - W_B} \rho_B, \quad (3)$$

где W_A и W_B – вес образца на воздухе и в иммерсионной жидкости, ρ_B – плотность иммерсионной жидкости. В качестве иммерсионной жидкости использовался керосин, плотность которого контролировалась перед каждым измерением. Измерения проводились при комнатной температуре. Взвешивание выполнялось на электронных весах с точностью ± 0.0001 г.

Условные обозначения синтезированных стекол и их составы (по синтезу и скорректированные с учетом данных о плотности) представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Несколько примеров спектров низкочастотного рассеяния стекол литиевоборатной системы показано на рис. 2. Из рисунка видно, что с ростом содержания Li_2O значение волнового числа, соответствующего максимуму рассеянного сигнала, постепенно растет (максимум бозонного пика смещается в область высоких частот), а интенсивность, наоборот, уменьшается. Такая ситуация характерна и для соответствующих спектров натриевоборатных стекол (см., например, [38]). Собственно зависимость $\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}$ показана на рис. 3а, а на рис. 3б представлена плотность рассматриваемых стекол как функция содержания Li_2O . На обоих рисунках для сравнения приведены данные о соответствующих величинах, взятые из литературных источников. Хорошее соответствие результатов наших измерений с результатами измерений других авторов как для частоты бозонного пика, так и для плотности стекол указывает на то, что оценка состава стекол по их плотности проведена достаточно корректно.

Для расчета корреляционной длины в соответствии с выражением (1) помимо значения $\omega_{\text{ВР}}^{\text{max}}$ необходимо знать еще и скорость распространения поперечных звуковых волн в стекле заданного состава. Акустические и упругие свойства бинарных щелочноборатных стекол были детально изучены в работе [41]. Поэтому, необходимые для нашего набора стекол скорости распространения поперечных звуковых волн были определены методом кусочно-линейной аппроксимации данных, опубликованных в работе [41]. Полученные для каждого стекла значения показаны в табл. 1, а полученные в итоге величины l_c представлены на рис. 4. Здесь же для сравнения показаны данные и для натриевоборатных стекол. Видно, что в низкощелочных ($x \leq 10$ мол. %) стеклах корреляционная длина слабо зависит от типа модифицирующего катиона. При дальнейшем увеличении концентрации щелочного оксида корреляционная длина уменьшается быстрее в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и медленнее в натриевоборатных стеклах. Как результат разница $\Delta l_c = l_c^{\text{Na}} - l_c^{\text{Li}}$ между значениями корреляционной длины для литиево- и натриевоборатных стекол постепенно увеличивается. Величина Δl_c достигает максимального значения при содержании оксида-модификатора около 20 мол. %, а затем начинает уменьшаться.

Для расчета среднего размера области упорядоченного расположения атомов в соответствии с уравнением (2) необходимо определить характеристические размеры надструктурных группировок, присутствующих в стеклах обеих систем. (Концентрации надструктурных группировок известны из представленных на рис. 1а, б распре-

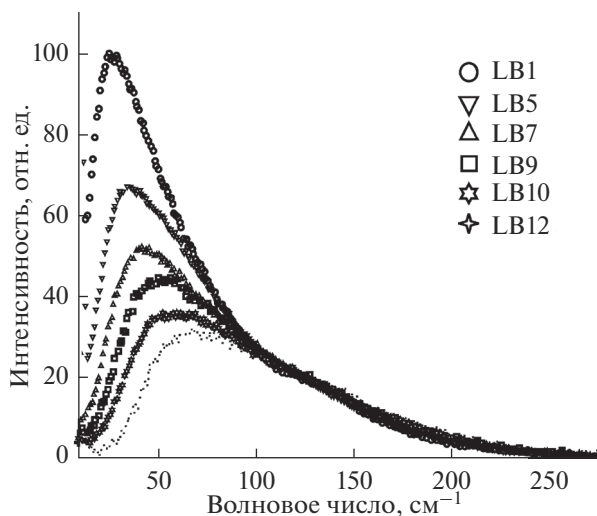


Рис. 2. Примеры спектров низкочастотного рассеяния света стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

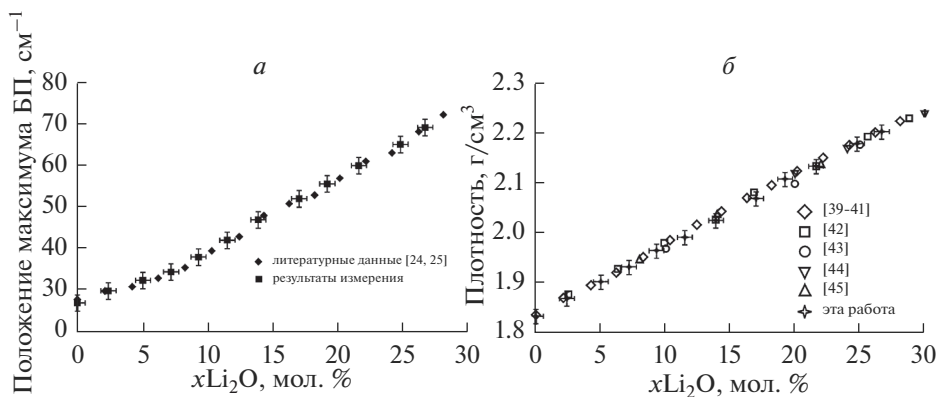


Рис. 3. Положение максимума бозонного пика (*a*) и плотность литиевоборатных стекол (*b*) как функции состава стекла.

лений). Как видно из рис. 1, необходимо рассмотреть шесть различных надструктурных группировок: борксолевое кольцо, триборатное кольцо, ди-, пента- и тетраборатная группы и кольцевой метабораатный анион (см. рис. 5).

Как было показано в работах [8, 46], пространственное распределение борксолевых колец в стеклообразном B_2O_3 не является полностью случайным. Среднее расстояние между центрами двух ближайших борксолевых колец составляет около $7.5-8 \text{ \AA}$. С другой стороны, это расстояние можно интерпретировать как факт, что область упорядоченного расположения атомов в стекле B_2O_3 не ограничена размерами борксолевого кольца (при фиксированных значениях длины $\text{B}-\text{O}$ связи ($r = 1.365 \text{ \AA}$, [36]) и углах $\text{O}-\text{B}-\text{O}$, равных 120° [36], в треугольниках BO_3 , образующих борксолевое кольцо, диаметр этого кольца ($2R_1 = 4r$) получается равным, приблизительно, 5.5 \AA

Таблица 1. Содержание оксида-модификатора (x), частота максимума бозонного пика ($\omega_{\text{BP}}^{\text{max}}$) и скорость распространения поперечных звуковых волн (V_T) в литиевооборотных стеклах

Обозначение	$x\text{Li}_2\text{O}$, мол. % (синтез)	$x\text{Li}_2\text{O}$, мол. % (оценка)	$\omega_{\text{BP}}^{\text{max}}$, см^{-1}	V_T , м/с
LB1	0	0	27	1900
LB2	2.5	2.4	30	2083
LB3	5.0	5.0	33	2249
LB4	7.5	7.2	36	2404
LB5	10.0	9.3	39	2566
LB6	12.5	11.5	44	2724
LB7	15.0	13.9	49	2883
LB8	17.5	17.0	54	3074
LB9	20.0	19.2	59	3209
LB10	22.5	21.6	63	3349
LB11	25.0	24.8	69	3540
LB12	27.5	26.7	71	3640

(см. рис. 5)), а простирается за его пределы, вплоть до ближайших атомов бора, не входящих в состав борксолевой группы. Исходя из этого, характеристический размер области упорядоченного расположения атомов вблизи борксолевой группы, $R_{\text{бороxол}}$ был принят равным 7.5 \AA . (Значение $7.5 \text{ \AA} = 2R_2$ получается при величине внешнего В–О–В угла, равной 130° , что хорошо согласуется с результатами, опубликованными в работе [47]). Исходя из того, что в обеих системах корреляционная длина уменьшается при увеличении концентрации модифицирующего оксида (см. рис. 4), можно предположить, что характеристические размеры всех прочих структурных группировок в области среднего порядка не превышают их максимальный линейный размер.

Расположение атомов в триборатной группе однозначно описывается девятью независимыми параметрами [48, 49]: пятью длинами В–О связей (B2–O2, B2–O5, B3–O5, B2–O3 и B3–O7) и четырьмя углами ($\angle\text{O4–B1–O2}$, $\angle\text{O4–B3–O5}$, $\angle\text{O1–B1–O2}$ и

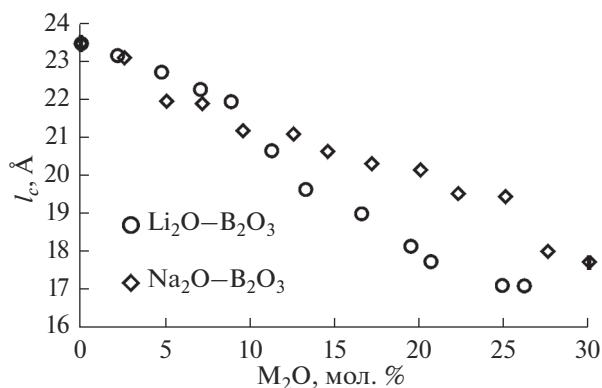


Рис. 4. Зависимости корреляционной длины l_c в литиево- и натриевооборотных стеклах от содержания оксида-модификатора.

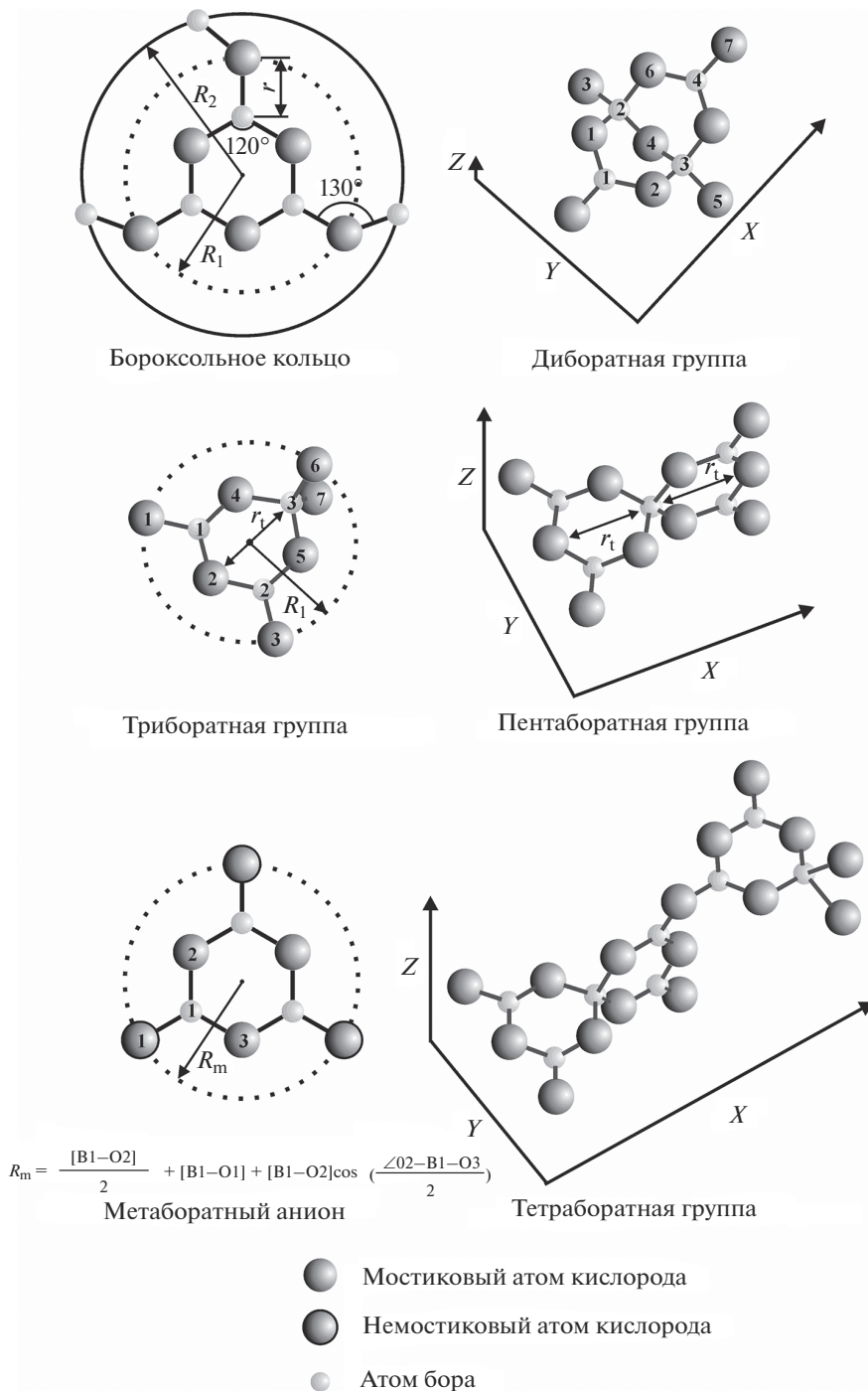


Рис. 5. Структурные группировки среднего порядка, образующиеся в рассматриваемых стеклах при содержании оксида-модификатора до 30 мол. %.

$\angle O_6-B_3-O_7$, см. рис. 5). Значения указанных длин связей и углов слегка отличаются для триборатных колец, образующих структуру кристаллического $Li_2O \cdot 3B_2O_3$, и колец, входящих в состав кристаллического тетрабората натрия ($Na_2O \cdot B_2O_3$) [48]. Однако эти различия не столь велики и, поэтому, для определения характеристического размера $B_3O_3O_4^-$ группы были использованы усредненные величины длин связей и углов: $B_2-O_2 = 1.394 \text{ \AA}$, $B_2-O_5 = 1.347 \text{ \AA}$, $B_3-O_5 = 1.482 \text{ \AA}$, $B_2-O_3 = 1.370 \text{ \AA}$, $B_3-O_7 = 1.466 \text{ \AA}$, $\angle O_4-B_1-O_2 = 121.45^\circ$, $\angle O_4-B_3-O_5 = 111.2^\circ$, $\angle O_1-B_1-O_2 = 114.9^\circ$ и $\angle O_6-B_3-O_7 = 110.7^\circ$. Проведенные расчеты показали, что характеристический размер триборатной группы может быть принят, в первом приближении, равным диаметру окружности, описанной вокруг бороксольного кольца, т.е., $R_{tri} = 2R_1 \sim 5.5 \text{ \AA}$.

Циклический метаборатный анион $B_3O_6^{3-}$ состоит из трех асимметричных тригональных BO_2O^- единиц у которых длина $B-O$ связи (B_1-O_2 или B_1-O_3 на рис. 5) несколько превышает длину $B-O^-$ связи (B_1-O_1 , O^- — немостиковый атом кислорода), 1.400 и 1.324 \AA соответственно, а угол $O-B-O$ ($\angle O_2-B_1-O_3$) равен 115.88° [49]. Используя указанные значения угла $O-B-O$ и расстояний $B-O$ и $B-O^-$ нетрудно получить, что диаметр окружности, описанной вокруг циклического метаборатного аниона (линейный характеристический размер этой группы) равен $R_{meta} = 2R_m \sim 5.53 \text{ \AA}$.

Из рис. 5 видно, что в ориентации, представленной на этом рисунке, оставшиеся три некольцевые группировки имеют максимальный линейный размер вдоль оси X. Так же, как и в случае триборатного кольца, расположение атомов в диборатной $B_4O_5O_4^{2-}$ группе, состоящей из двух тригональных и двух тетрагональных боратных единиц, полностью описывается девятью независимыми параметрами: пятью длинами $B-O$ связей и четырьмя углами [47, 48]. Согласно нумерации атомов в диборатной группе, принятой на рис. 5, такими параметрами являются длины связей B_4-O_6 , B_2-O_6 , B_2-O_4 , B_4-O_7 и B_2-O_3 , и величины углов $\angle O_1-B_1-O_2$, $\angle O_1-B_2-O_6$, $\angle O_4-B_3-O_5$ и $\angle B_2-O_4-B_3$. Значения этих параметров слегка отличаются для диборатных групп, образующих структуру кристаллического $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ и для тех, которые входят в состав упорядоченной решетки и $\alpha-Na_2O \cdot 3B_2O_3$ [48]. В данной работе мы пренебрегли этими различиями и воспользовались усредненными значениями структурных параметров для определения характеристического размера диборатной группы: $B_4-O_6 = 1.362 \text{ \AA}$, $B_2-O_6 = 1.499 \text{ \AA}$, $B_2-O_4 = 1.452 \text{ \AA}$, $B_2-O_7 = 1.369 \text{ \AA}$, $B_2-O_3 = 1.462 \text{ \AA}$, $\angle O_1-B_1-O_2 = 121.85^\circ$, $\angle O_1-B_2-O_6 = 108.0^\circ$, $\angle O_4-B_3-O_5 = 115.4^\circ$ и $\angle B_2-O_4-B_3 = 108.6^\circ$. На основании этих значений было найдено, что характеристический размер (длина вдоль оси X) диборатной группы, R_{di} , составляет около 5.7 \AA .

Для определения максимального линейного размера пентаборатной $B_5O_6O_4^-$ группы удобно рассматривать ее как состоящую из двух триборатных колец с общим тетраэдром BO_4 . В таком случае ее размер вдоль оси X равен удвоенному расстоянию r_t , которое легко рассчитывается через структурные параметры триборатной группы. Поскольку в стеклах системы $Li_2O-B_2O_3$ $B_5O_6O_4^-$ группы не образуются (см. рис. 1), более точная оценка характеристического размера этой группы может быть получена с использованием структурных параметров триборатного кольца, определенных на основании анализа структуры кристаллического $Na_2O \cdot 4B_2O_3$. При нумерации атомов в триборатной группе, указанной на рис. 5, получаем

$$r_t = [B_2-O_3] \cos\left(\frac{\angle O_1-B_1-O_2}{2}\right) + [B_2-O_5] + [B_3-O_5] \cos\left(\frac{\angle O_4-B_3-O_5}{2}\right) \approx 2.94 \text{ \AA}, \quad (3)$$

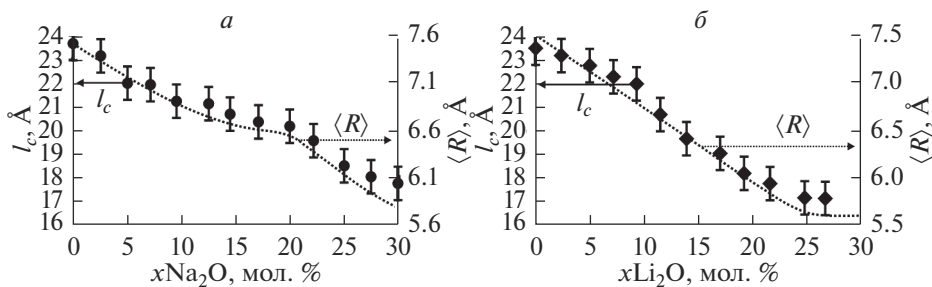


Рис. 6. Зависимости $l_c(x)$ и $\langle R \rangle(x)$ от содержания щелочного оксида в литиево- и натриевоборатных стеклах.

где $\text{B2-O3} = 1.373 \text{ \AA}$, $\text{B2-O5} = 1.340 \text{ \AA}$, $\text{B3-O5} = 1.490 \text{ \AA}$, $\angle\text{O1-B1-O2} = 114.9^\circ$ и $\angle\text{O4-B3-O5} = 109.5^\circ$ [48]. Таким образом, характеристический размер пентаборатной группы, $R_{\text{penta}} = 2r$, был принят равным 5.88 \AA .

Структура высокотемпературной полиморфной модификации $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ была детально изучена в работе [50]. Было установлено, что это соединение состоит из $\text{B}_8\text{O}_{10}\text{O}_6^{2-}$ тетраборатных групп, в которых средняя длина B-O связи в тригональных боратных единицах равна 1.367 \AA , а длина аналогичной связи в боратных тетраэдрах составляет 1.473 \AA . Средние значения внутренних углов в BO_3 и $[\text{BO}_4]^-$ единицах равны 119.97° и 109.44° соответственно. При таких значениях длин связей и углов в базовых структурных единицах, образующих тетраборатную группу, ее линейный размер вдоль оси X , R_{tetra} , составляет около 10 \AA .

Таким образом, следующий набор характеристических размеров структурных группировок в области среднего порядка, которые присутствуют в структуре литиево- и натриевоборатных стекол с содержанием оксида-модификатора до 30 мол. %, был использован для расчета среднего размера ($\langle R \rangle$) области упорядоченного расположения атомов как функции состава стекла: $R_{\text{boroxol}} = 7.5 \text{ \AA}$, $R_{\text{tri}} = 5.5 \text{ \AA}$, $R_{\text{tetra}} = 10 \text{ \AA}$, $R_{\text{penta}} = 5.88 \text{ \AA}$, $R_{\text{di}} = 5.7 \text{ \AA}$ и $R_{\text{meta}} = 5.53 \text{ \AA}$. Полученные результаты представлены на рис. 6. Там же для сравнения показаны зависимости корреляционной длины от содержания M_2O ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) в рассматриваемых стеклах. Из рисунка видно, что поведение величины среднего размера области упорядоченного расположения атомов как функции содержания щелочного оксида явно зависит от типа щелочного катиона. В стеклах литиевоборатной системы значение $\langle R \rangle$ почти линейно убывает при увеличении концентрации Li_2O вплоть до, приблизительно, 20–25 мол. % и практически не меняется, когда концентрация оксида лития превышает 25 мол. %. В стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, значение $\langle R \rangle$ достаточно быстро уменьшается при добавлении Na_2O в количестве до 10–12.5 мол. %, затем следует участок (15–20 мол. %), где средний размер области упорядоченного расположения атомов существенно медленнее убывает с ростом содержания модифицирующего оксида, после чего вновь наблюдается достаточно быстрое, систематическое уменьшение величины $\langle R \rangle$. Кроме того, следует отметить, что в пределах каждой из рассматриваемых стеклообразующих систем, параметры l_c и $\langle R \rangle$ меняются аналогичным образом при изменении состава стекла. Синхронное изменение зависимостей $l_c(x)$ и $\langle R \rangle(x)$ можно рассматривать как свидетельство наличия линейной взаимосвязи между этими параметрами.

Прямое сопоставление среднего размера области упорядоченного расположения атомов и корреляционной длины представлено на рис. 7. Как видно из этого рисунка,

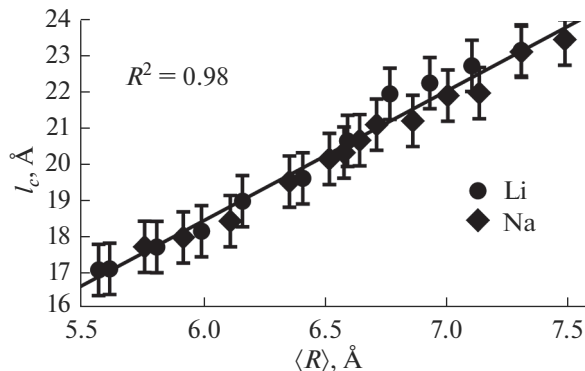


Рис. 7. Взаимосвязь между корреляционной длиной, l_c , и средним размером области упорядоченного расположения атомов, $\langle R \rangle$, в литиево- и натриевооборотных стеклах.

между параметрами l_c и $\langle R \rangle$ действительно наблюдается линейная взаимосвязь и, более того, эта взаимосвязь является универсальной для стекол обеих рассматриваемых бинарных щелочнооборотных систем. Наличие такой взаимосвязи и ее универсальный характер (данные для литиево- и натриевооборотных стекол описываются с достаточно высокой степенью точности одной линейной зависимостью) позволяют предположить, что l_c и $\langle R \rangle$ не являются абсолютно независимыми параметрами, хотя и описывают структурные особенности стекол на разных пространственных масштабах. Иными словами, модификация строения щелочнооборотных стекол в области среднего порядка (распределение надструктурных группировок), по всей видимости, составляет структурную основу поведения корреляционной длины как функции состава стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных низкочастотного рассеяния света литиевооборотных стекол изучены закономерности изменения корреляционной длины l_c как функции состава стекла. Для объяснения особенностей поведения величины l_c в зависимости от содержания оксида лития, выполнен расчет среднего размера надструктурных группировок, образующихся в стекле заданного состава с использованием результатов термодинамического моделирования и данных о строении кристаллических боратов. Обнаружено, что как и в случае натриевооборотных стекол, в литиевооборотных стеклах величины l_c и $\langle R \rangle$ меняются аналогичным образом при изменении концентрации оксида-модификатора. Для обеих систем наблюдается линейная взаимосвязь между корреляционной длиной и средним размером области упорядоченного расположения атомов и, более того, такая взаимосвязь носит универсальный характер. Универсальность взаимосвязи двух различных параметров, характеризующих строение стекол на масштабах среднего порядка, позволяет предположить, что они не являются полностью независимыми и, по крайней мере, в рассмотренных стеклах, поведение корреляционной длины, как функции состава стекла, не зависит от модификации их структуры на масштабах ближнего порядка (распределение базовых структурных единиц), но тесно связано с распределением надструктурных группировок, характерным для стекол определенной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schirmacher W., Schmid B., Tomaras C., Vilianni G., Baldi G., Ruocco G., Scopig N.T. Vibrational excitations in systems with correlated disorder // Phys. Stat. Sol. C. 2008. V. 5. № 3. P. 862–866.
2. Buchenau U., Galperin Y.M., Gurevich V.L., Parshin D.A., Ramos M.A., Schober H.R. Interaction of soft modes and sound waves in glasses // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 5. P. 2798–2808.
3. Gurevich V.L., Parshin D.A., Schober Y.R. Anharmonicity, vibrational instability, and the Boson Peak in glasses // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 094203-1–0.94203-10.
4. Flores-Ruiz H.M., Naumis G.G. The transverse nature of the Boson peak: A rigidity theory approach // Physica B. 2013. V. 418. P. 26–31.
5. Derlet P.M., Maab R., Loffler J.F. The Boson peak of model glass systems and its relation to atomic structure // Eur. Phys. J. B. 2012. V. 85. P. 148-1–148-20.
6. Schroeder J., Wu W., Apkarian J.L., Lee M., Hwa L.-G., Moynihan C.T. Raman scattering and Boson peaks in glasses: temperature and pressure effects // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 349. P. 88–97.
7. Денисов Ю.В., Zubovich A.A. Бозонный пик и структура среднего порядка в щелочно-боратных стеклах // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 4. С. 482–492. [Denisov Yu.V., Zubovich A.A. Boson peak and medium-range order structure of alkali borate glasses // Glass Phys. Chem. 2003. V. 29. № 4. P. 345–352].
8. Baranov A.V., Perova T.S., Petrov V.I., Vij J.K., Nielsen O.F. Nature of the boson peak in Raman spectra of sodium borate glass systems: influence of structural and chemical fluctuations and intermolecular interactions // J. Raman Spectrosc. 2000. V. 31. P. 819–825.
9. Montagna M., Vilianni G., Duval E. Models of low-wavenumber Raman scattering from glasses // J. Raman Spectrosc. 1996. V. 27. P. 707–713.
10. Duval E., Boukenter A., Achibat T. Vibrational dynamics and the structure of glasses // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 10227–10234.
11. Elliott S.R. A unified model for the low-energy vibrational behavior of amorphous solids // Europhys. Lett. 1992. V. 19. № 3. P. 201–206.
12. Бондарев В.Н., Зеленин С.В. Релаксирующие локальные моды и теория низкочастотного рамановского рассеяния света стеклами // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 5. С. 790–796. [Bondarev V.N., Zelenin S.V. Relaxing local modes and the theory of low-frequency Raman scattering in glasses // Phys. Solid State. 2003. V. 45. № 5. P. 830–837].
13. D'Angelo G., Carini G., Crupi C., Coza M., Tripodo G., Vasi C. Boson peak in alkaline borate glasses: Raman spectroscopy, neutron scattering, and specific-heat measurements // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 014206-1–014206-9.
14. Uchino T., Lin H., Kozuka H., Yoko. T. The microscopic basis of the low-frequency excitations in B₂O₃ glass // ICR Annual Report. 1996. V. 3. P. 22–23.
15. Малиновский В.К. Неупорядоченные твердые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 5. С. 805–808. [Malinovskii V.K. Disordered solids: universal behavior of structure, dynamics, and transport phenomena // Phys. Solid State. 1999. V. 41. № 5. P. 725–728].
16. Pang T. Local vibrational states of glasses // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 5. P. 2490–2492.
17. Leonforte F., Boissiere R., Tanguy A., Wittmer J.P., Barrat J.-L. Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three-dimensional systems // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 224206-1–224206-11.
18. Duval E., Mermet A., Saviot L. Boson peak and hybridization of acoustic modes with vibrations of nanometric heterogeneities in glasses // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 024201-1–024201-9.
19. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. О наноструктуре неупорядоченных тел // Успехи физических наук. 1993. Т. 63. № 5. С. 119–124. [Malinovskii V.K., Novikov V.N., Sokolov A.P. Nanometer-scale structure of disordered bodies // Physics-Uspokhi. V. 36. N. 5. P. 440–444].
20. Hong L., Novikov V.N., Sokolov A.P. Is there a connection between fragility of glass forming systems and dynamic heterogeneity/cooperativity? // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 351–356.
21. Kojima S., Novikov V.N., Kofu M., Yamamuro O. Neutron scattering studies of static and dynamic correlation lengths in alkali metal borate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 518. P. 18–23.
22. Рыжов В.А., Берштейн В.А. Низкочастотные либрационные колебания, “бозонный пик” и межцепные взаимодействия в стеклообразном полимере // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 10. С. 1901–1905. [Ryzhov V.A., Bershtein V.A. Low-frequency librational vibrations, boson peak, and interchain interactions in a vitreous polymer // Phys. Solid State. 2008. V. 50. № 10. P. 1985–1990].
23. Ando M.F., Fuhrmann S., Pan Z., Rodrigues B.P., Mori T., Ebbinghaus S.G., Wondraczek K., Kitani S., Wondraczek L. Boson peak and structural heterogeneity in ternary SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃ glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 10. P. 4991–5000.
24. Kojima S., Kodama M. Boson peak of lithium and cesium borate glass studied by Raman scattering // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2011. V. 18. P. 112004-1–112004-4.
25. Kojima S., Kodama M. Boson peak in modified borate glasses // Physica B. 1999. V. 263–264. P. 336–338.

26. *Kojima S., Matsuda Y., Kodama M., Kawaji H., Atake T.* Boson peaks and excess heat capacity of lithium borate glasses // *Chin. J. Phys.* 2011. V. 49. № 1. P. 414–419.
27. *Kojima S., Novikov V.N., Kodama M.* Fast relaxation, boson peak, and anharmonicity in $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 15. P. 6344–6350.
28. *Michaelis V.K., Aguiar P.M., Kroeker S.* Probing alkali coordination environments in alkali borate glasses by multinuclear magnetic resonance // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2582–2590.
29. *Clarida W.J., Berryman J.R., Affatigato M., Feller S.A., Kroeker S.C., Ash J., Zwanziger J.W., Meyer B., Borsa F., Martin S.W.* Dependence of N4 upon alkali modifier in binary borate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 2003. V. 44. № 3. P. 215–217.
30. *Berryman J.R., Feller S.A., Affatigato M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S.* Thermal, acoustic, and nuclear magnetic resonance studies of cesium borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 293–295. P. 483–489.
31. *Wright A.C.* My borate life: an enigmatic journey // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2015. V. 6. № 1. P. 45–63.
32. *Wright A.C.* Borate structures: crystalline and vitreous // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2010. V. 51. № 1. P. 1–39.
33. *Шахматкин Б.А., Ведищева Н.М.* Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // *Физ. и хим. стекла.* 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344. [*Shakhmatkin B.A., Vedischeva N.M.* A thermodynamic approach to the modeling of physical properties of oxide glasses // *Glass Phys. Chem.* 1998. V. 24. № 3. P. 229–236].
34. *Wright A.C., Dalba G., Rocca F., Vedischeva N.M.* Borate versus silicate glasses: why are they so different? // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2010. V. 51. № 5. P. 233–265.
35. *Vedischeva N.M., Wright A.C.* Chemical structure of oxide glasses: a concept for establishing structure-property relationship. In *Glass selected properties and crystallization* (*J.W.P. Schmelzer*, ed.), De Gruyter, Berlin, 2014. P. 269–299.
36. *Рэйт А., Синклер Р., Гримли Д., Хьюлме Р., Ведищева Н.М., Шахматкин Б.А., Хэннон А., Феллер С., Мейер Б., Ройль М., Вилкерсон Д.* Боратные стекла, надструктурные группы и теория беспорядочной сетки // *Физ. и хим. стекла.* 1996. Т. 22. № 4. С. 364–383. [*Wright A.C., Sinclair R.N., Grimley D.I., Hulme R.A., Vedischeva N.M., Shakhmatkin B.A., Hannon A., Feller S.A., Meyer B.M.* Borate glasses, superstructural units and the random network theory // *Glass Phys. Chem.* 1996. V. 22. № 4. P. 268–278].
37. *Hannon A.C., Grimley D.I., Hulme R.A., Wright A.C., Sinclair R.N.* Boroxol groups in vitreous boron oxide: new evidence from neutron diffraction and inelastic neutron scattering studies // *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. V. 177. P. 299–316.
38. *Osipov A.A., Osipova L.M.* Boson peak and superstructural groups in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // *Adv. Cond. Mat. Phys.* 2018. Article ID 6746023.
39. *Kodama M., Kojima S.* Anharmonicity and fragility in lithium borate glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002. V. 69. P. 961–970.
40. *Kodama M., Feller S., Affatigato M.* Thermal and mechanical properties of lithium borate glasses in relation to the glass structure // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1999. V. 57. P. 787–796.
41. *Kodama M., Kojima S.* Velocity of sound in and elastic properties of alkali metal borate glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2014. V. 55. № 1. P. 1–12.
42. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 4. Ч. 1. Ленинград: “Наука”. 1980. 462 с.
43. *Cormier L., Calas G., Beuneu B.* Quantification of boron coordination changes between lithium borate glasses and melts by neutron diffraction // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2009. V. 50. № 3. P. 195–200.
44. *Doweidar H., El-Damrawi G.M., Moustafa Y.M., Ramadan R.M.* Density of mixed alkali borate glasses: A structural analysis // *Physica B.* 2005. V. 362. P. 123–132.
45. *Matsuda Y., Kawaji H., Atake T., Yamamura Y., Yasuzuka S., Saito K., Kojima S.* Non-Debye heat capacity and boson peak of binary lithium borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 534–537.
46. *Lorosch J., Couzi M., Pelous J., Vacher R., Lévassieur A.* Brillouin and Raman scattering study of borate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 69. P. 1–25.
47. *Mozzi R.L., Warren B.E.* The structure of vitreous boron oxide // *J. Appl. Cryst.* 1970. V. 3. P. 251–257.
48. *Wright A.C., Shaw J.L., Sinclair R.N., Vedischeva N.M., Shakhmatkin B.A., Scales C.R.* The use of crystallographic data in interpreting the correlation function for complex glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 345–346. P. 24–33.
49. *Wright A.C., Sinclair R.N., Stone C.E., Shaw J.L., Feller S.A., Kiczanski T.J., Williams R.B., Berger H.A., Fischer H.E., Vedischeva N.M.* A neutron diffraction study of $2\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs} \text{ \& \ Ag}$) and $2\text{MO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* 2012. V. 53. № 5. P. 191–204.
50. *Hyman A., Perloff A., Mauer F. Block S.* The crystal structure of sodium tetraborate // *Acta. Cryst.* 1967. V. 22. P. 815–821.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОБРАБОТАННЫХ СТЕКОЛ СОСТАВА Li-ЭГИРИНА

© 2022 г. В. В. Русан¹, *, И. П. Алексеева¹, О. С. Дымшиц¹, Д. В. Агафонов²,
Л. С. Полякова², Е. В. Сенцова²

¹Акционерное общество “Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, ул. Бабушкина, д. 36, корпус 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия
²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: vvrusan@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Синтезированы стекла составов стехиометрического и нестехиометрического (с избытком оксида лития) Li-эгирина ($\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$), а также нестехиометрического Li-эгирина с добавкой углерода и меди. Методом рентгенофазового анализа исследованы процессы образования кристаллических фаз и их эволюция в процессе термообработки исходных закаленных стекол в интервале температур 600–1100°C. Фазовый состав исходных стекол различен: стекло стехиометрического состава Li-эгирина содержит кубические нанокристаллы магнетита, Fe_3O_4 , размером ~21 нм, образующиеся в процессе отлива и закалки исходного стекла. Увеличение скорости закалки приводит к уменьшению размеров этих кристаллов до ~8 нм и к уменьшению их количества. Стекла нестехиометрического состава рентгеноаморфны. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации, образовавшихся при термообработке закаленных стекол в градиентной печи, показал, что во всех стеклах при температурах 700–1040°C образуется кристаллический Li-эгирин моноклинной сингонии (пространственная группа C2/c). При температурах термообработки выше 1040°C происходит инконгруэнтное плавление Li-эгирина с образованием кристобалита и/или магнетита. Полученные результаты лягут в основу создания материала электрода для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Ключевые слова: Li-эгирин, магнетит, термообработка, рентгенофазовый анализ, Li-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0132665122100110

ВВЕДЕНИЕ

Старт широкомасштабного производства нового типа аккумуляторов – Li-ионных аккумуляторов (ЛИА), который был реализован корпорацией SONY в 1991 г. [1–3], ознаменовал начало новой эпохи в области сохранения и накопления электроэнергии. В настоящее время уже невозможно себе представить без ЛИА не только портативные устройства, такие как смартфоны, ноутбуки, видеокамеры и другие бытовые приборы, но и мощные батареи-накопители, входящие в комплект солнечных и ветровых электростанций, и, конечно, электромобили. Высокая энергетическая емкость, легкость, отсутствие “эффекта памяти” обусловили их конкурентные преимущества перед аккумуляторами предыдущих поколений.

Не прекращается процесс совершенствования ЛИА, и, в первую очередь, это касается материала катода. Первые произведенные ЛИА включали высокоэффективный катод на основе кобальтата лития, LiCoO_2 , впервые предложенный в 1980 г. лауреатом Нобелевской премии по химии 2019 г. Дж. Гуденафом (J. Goodenough) [4]. Однако, оказалось, что использование такого катода небезопасно, так как делитирированный катод Li_xCoO_2 ($x \approx 0$) выделяет кислород при нагревании [5], что, в свою очередь, может быть обусловлено образованием дендритов лития в неводном электролите ЛИА [6]. В 2006 г. корпорации SONY пришлось провести срочную замену батарей питания с ЛИА для уже произведенных ноутбуков, включая ноутбуки Apple, из-за случаев аномального перегрева аккумуляторов [7]. Тем же Дж. Гуденафом были предложены катоды других составов для ЛИА – на основе диоксида марганца (MnO_2) [8] и “полианионный” [9] катод на основе литий-железо-фосфата LiFePO_4 [10–12] с кристаллической структурой оливина. Несмотря на более низкую, чем у катодов на основе LiCoO_2 , электропроводность 10^{-10} См см $^{-1}$ и на ~15–20% меньшую удельную плотность энергии (емкость) ~170 мА/г, катоды на основе LiFePO_4 уже интенсивно развиваются, в том числе ввиду экологической безопасности их производства и потребления [11, 12].

Наряду с железосодержащими фосфатными материалами катодов Li-ионных аккумуляторов, такими, как LiFePO_4 [10–12], в качестве перспективных рассматриваются и кристаллические литий-железосиликатные соединения, включающие ионы железа в различных степенях окисления: Fe(II) – ортосиликат со структурой оливина $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_4$ [13–15], и Fe(III) – $\text{LiFe}^{3+}\text{SiO}_4$ со структурой шпинели [16] и Li-эгирин $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ [16–19].

Искусственно полученный Li-эгирин $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (LFS), как и его изоструктурный “натриевый” аналог, природный минерал магматического происхождения эгирин, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, относится к группе “цепочечных” силикатов – пироксенов с общей формулой $\text{M}_2\text{M}_1(\text{T}_2\text{O}_6)$, где M_2 – Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ; M_1 – Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и др.; и T – Si^{4+} (Al^{3+} , Fe^{3+}) [20]. В структуре пироксенов “анионный” мотив представлен бесконечными цепочками [21, 22] сочлененных кислородными мостиками по своим вершинам тетраэдров SiO_4 , отвечающих полному комплексу $[\text{SiO}_3]_\infty$ [23]. $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (условное обозначение LFS) при комнатной температуре обладает моноклинной кристаллической структурой с пространственной группой $C2/c$, в которой шести-координированные катионы Fe^{3+} (M_1) входят в несколько деформированные и соединенные ребрами M_1 октаэдры, составляющие зигзагообразные цепочки. В свою очередь ионы Li^+ также шести-координированы и входят в кислородсодержащие полиэдры нерегулярной формы, соединенные с M_1 -октаэдрами тремя общими ребрами [24]. С учетом высокой ионности связей катионов Li^+ с кислородом и большого координационного числа ионов Li^+ предполагается наличие свободного пространства (каналов) между цепочками из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и октаэдров $[\text{FeO}_6]$, в котором находятся ионы Li^+ [17]. Присутствие в структуре LFS подобных каналов-пустот, в которых ионы Li^+ могут перемещаться в процессе делитизации–литизации, т.е. заряда и разряда ЛИА, и обусловило интерес к LFS в качестве катодного материала [17–19]. При этом отмечается [18, 19], что для катодов на основе литиевого железосиликата, $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_4$, содержащего Fe(II), в отличие от катода на основе LFS, характерно значительное изменение структуры в процессе делитизации, а также необратимые двух-электронные реакции [25], что препятствует коммерциализации таких катодных материалов.

Так как LFS имеет перспективы использования не только как катодный материал для ЛИА, но и как мультиферроик [22, 26], для его синтеза используются различные

методы, такие как выращивание монокристалла LFS из расплава [26], твердофазный синтез в запаянной ампуле [27], в ампуле с добавлением H_2O_2 для предотвращения восстановления [21], гидротермальный синтез [17–19], а также механохимический синтез с размолом исходных компонентов в планетарной мельнице [28, 29].

Целью данной работы является синтез кристаллического соединения с условным обозначением LFS методом, широко используемым при получении стеклокристаллических материалов и включающим варку исходного стекла, его закалку и последующую вторичную термообработку. Этим методом синтезировали ранее широкий круг катодных материалов для ЛИА [5, 13, 14, 16, 30, 31]. Специальные методы для сверхбыстрой закалки стекол, такие, как, например, прессовка капли расплава стекла между двумя холодными стальными плитами до толщины $\sim 0.5\text{--}1.5$ мм [16, 31], в данной работе не использовались. В качестве альтернативного метода синтеза был опробован низкотемпературный твердофазный синтез (ТФС), т.е. синтез, при котором кристаллизация LFS происходила не из расплава стекла, а при спекании компонентов при температуре, заметно более низкой, чем температура образования расплава стекла. Данное исследование можно рассматривать как исследование, предвещающее детальное изучение процессов получения LFS при кристаллизации стекол с использованием изотермических термообработок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как при кристаллизации стекла, соответствующего стехиометрическому составу искомой кристаллической фазы, первой, низкотемпературной фазой, согласно правилу фаз Оствальда, не всегда является фаза стехиометрического состава [32], наряду со стеклом состава LFS были синтезированы стекла с увеличенным содержанием Li_2O . Химический состав синтезированных стекол можно выразить общей формулой $Li_{(1+0.1x)}FeSi_2O_{(6+0.05x)}$, где $x = 0$ и 2 , что соответствует формулам $Li_2O \cdot F_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ($x = 0$, стехиометрический состав Li-эгирина, условное обозначение LFS) и $1.2Li_2O \cdot F_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ($x = 2$, условное обозначение L1.2FS). Для создания восстановительных условий синтеза (с целью получения в термообработанных стеклах железосодержащих соединений, включающих атомы железа в низшей степени окисления) в шихту стекла состава L1.2FS дополнительно вводились древесный активированный уголь, С, в количестве 1 мас. % и Cu_2O квалификации “ч. д. а.” в количестве 1.126 мас. %, что составляет 1 мас. % Cu . Условное обозначение данного состава L1.2FS CCu . В качестве шихтных компонентов для синтеза стекол использовались карбонат лития Li_2CO_3 квалификации “х. ч.”, оксид железа(III) Fe_2O_3 квалификации “ч. д. а.”, оксид кремния SiO_2 квалификации “ос. ч.” 8–5.

Синтез стекол проводился в лабораторной печи с карборундовыми нагревателями в варочных тиглях емкостью 70 мл, изготовленных из кварцевой керамики. Температура синтеза составляла $1400^\circ C$, выдержка после окончания загрузки шихты составляла 1 ч. Стекломаасса отливалась на металлическую плиту в виде стержней сечением $\sim 8 \times 8 \times 200$ мм и капель диаметром $\sim 30\text{--}50$ мм. Стержни закаливались на воздухе, а капли помещались в муфель и термообрабатывались в течение 1 ч при температуре $600^\circ C$. Скорость охлаждения расплава на воздухе составляла $\sim 300^\circ C/\text{мин}$.

Стекло LFS было синтезировано также с выдержкой расплава в течение 2 и 5 ч для исследования влияния длительности синтеза на фазовый состав закаленного стекла. Для исследования влияния скорости закалки на фазовый состав стекла, из расплава стекла, выдержанного в печи в течение 5 ч, перед отливом путем контакта с кварцевой трубкой было вытянуто волокно диаметром ~ 100 мкм и длиной ~ 2 м и закалено на воздухе.

Для изучения процессов кристаллизации закаленных LFS стекол был использован политермический метод [33] — была проведена термообработка образцов в печи с постоянным градиентом температур. Этот метод позволяет определить состав выделяющихся кристаллических фаз и температурные области их существования. Корундовые “лодочки” длиной 200 мм, содержащие кусочки стекла размером около $8 \times 8 \times 20\text{--}40$ мм, помещались в заранее термостатированную горизонтальную трубчатую печь производства “АО НПО ГОИ им. С.И. Вавилова” с линейным градиентом температур в рабочей зоне $600\text{--}1085^\circ\text{C}$. Длительность выдержки составляла 1 ч. После окончания термообработки лодочки охлаждались на воздухе. Образцы размером $\sim 8 \times 8 \times 8$ мм (что соответствует интервалу температур выдержки $\sim 10\text{--}20^\circ\text{C}$) измельчались в агатовой ступке для проведения рентгенофазового анализа (РФА). Возможность сопоставления свойств полученных стекол и продуктов их кристаллизации обеспечивалось использованием шихтных материалов из одних партий и стандартизацией условий синтеза.

При проведении РФС использовались те же реактивы, что и для синтеза стекол, кроме реактива для введения диоксида кремния. В этом случае использовался аморфный ультра-мелкодисперсный диоксид кремния Аэросил™320. Шихта состава с условным обозначением Li1.2FS была помещена в тигель из кварцевой керамики и разогрета в печи со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1000°C , а затем выдержана при этой температуре в течение 6 ч.

Плотность стекла определялась гидростатическим взвешиванием в толуоле.

РФА порошков как термообработанных, так и исходных закаленных стекол был проведен на рентгеновском дифрактометре марки Shimadzu 6000, излучение $\text{CuK}\alpha$ с Ni фильтром, съемка проводилась в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° и со скоростью 2° в мин.

Размеры кристаллов определялись по формуле Шеррера:

$$D_{\text{РФА}} = K\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (1)$$

где $D_{\text{РФА}}$ — средний размер кристаллов (в \AA), K — безразмерный коэффициент формы частиц ($K \approx 1$), λ — длина волны рентгеновского излучения, равная 1.54\AA , β — ширина рефлекса на полувысоте в радианах, θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Ошибка определения среднего размера нанокристаллов зависит от их размеров и составляет 5–15%.

Параметры a элементарной ячейки Fe_3O_4 определялись по линии с индексом (311) $2\theta = 35.5^\circ$ по формуле:

$$a = d_{(311)}\sqrt{11}, \quad (2)$$

где a — параметр элементарной ячейки Fe_3O_4 , \AA , $d_{(311)}$ — межплоскостное расстояние.

Ошибка определения параметров составляет $\pm 0.003 \text{\AA}$.

Для изучения электрохимических характеристик материала состава Li1.2FS были собраны макеты литий-ионных аккумуляторов на основе серийных корпусов CR2032. Электродная масса изготавливалась в соотношении 80 : 10 : 10 (Li1.2FS : сажа Super P : полимерное связующее), в качестве связующего использовался поливинилиденфторид (PVDF). Поскольку для данной модификации LFS не известен точный потенциал литирования, намазка материала осуществлялась как на медную, так и на алюминиевую фольгу для исключения возможности его работы в качестве анодного материала. Фольга из металлического лития использовалась как противозлектрод. Для всех измерений использовался электролит состава 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат : диэтилкарбонат 1 : 1 (в массовом соотношении). Содержание воды в электролите контролировалось методом кулонометрического титрования с использованием стандартного титранта Карла—Фишера (Aldrich) и не превышало 15 ppm.

Гальваностатическое циклирование проводилось на стенде NEWARE BTS CT-3008-5V10mA (NEWARE, Китай) в диапазоне потенциалов 0.1–2.8 В постоянным током 100 мкА.

Исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводилось на потенциостате-гальваностате Elins P20X (Electrochemical Instruments, Россия) в диапазоне потенциалов от 0.1 до 4.2 В при скоростях развертки потенциала от 0.3 до 1 мВ/с. Все электрохимические измерения осуществлялись при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). ЦВА позволяет определить величину коэффициента диффузии иона лития в твердой фазе (активном веществе). Это можно сделать по уравнению Рендлса–Шевчика, которое при температуре 25°C имеет вид:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_0, \quad (3)$$

где i_p – пиковое значение тока (А), n – число электронов, A – площадь электрода (см^2), D – коэффициент диффузии ионов лития ($\text{см}^2/\text{с}$), ν – скорость развертки (В/с), C_0 – начальная концентрация ионов лития в объеме ($\text{моль}/\text{см}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав исходных стекол

Как показал анализ данных РФА (рис. 1), только образец закаленного стекла состава LFS содержит нанокристаллы магнетита, Fe_3O_4 , размером ~ 21 нм, остальные стекла рентгеноаморфны. Длительность выдержки расплава при температуре варки не влияет на фазовый состав стекол, так как на дифрактограммах закаленных стекол состава LFS, полученных из расплава, синтезированного в течение 1–5 ч, наблюдаются только линии магнетита (рис. 2). Размер кристаллов магнетита не зависит от времени выдержки расплава.

Интенсивность пиков магнетита на дифрактограмме волокна намного меньше, чем интенсивность соответствующих пиков на дифрактограмме образца от массивной отливки того же стекла (рис. 2). Размер кристаллов магнетита в волокне составляет 7–8 нм. Таким образом, скорость охлаждения стекломассы влияет на количество и размер выделяющихся в исходном закаленном стекле кристаллов магнетита. Уменьшение количества и размера кристаллов магнетита в волокне можно связать с изменением структуры расплава, обусловленным быстрой закалкой.

Фазовые превращения при термообработке исходных стекол

В стеклах всех составов после изотермической термообработки при температуре 600°C в течение 1 ч происходит образование кристаллов Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ моноклинной симметрии, карточка ICSD (PDF) #71-1064 (рис. 3), размером 32–34 нм. При этом в образцах сохраняется значительное количество аморфной стеклофазы, о чем свидетельствует большой наклон дифрактограмм при малых значениях углов 2θ , так называемое аморфное гало. В образце LFS наряду с кристаллами Li-эгирина присутствуют и кристаллы магнетита размером 21 нм. На дифрактограммах термообработанных образцов составов LFS и L1.2FS обнаруживаются также следы кристаллов ди-силиката лития, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, карточка ICSD (PDF) #72-0102.

Интенсивность пиков Li-эгирина и, соответственно, его объемная доля в образце LFS меньше, чем в остальных образцах. Это хорошо заметно при сравнении интенсивностей наиболее сильных пиков кристаллов Li-эгирина, расположенных при $2\theta = 29.8^\circ$ и 31.3° (рис. 3). Поскольку в стекле стехиометрического состава LFS часть ионов железа расходуется на образование кристаллов магнетита, количество кристаллов $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ за-

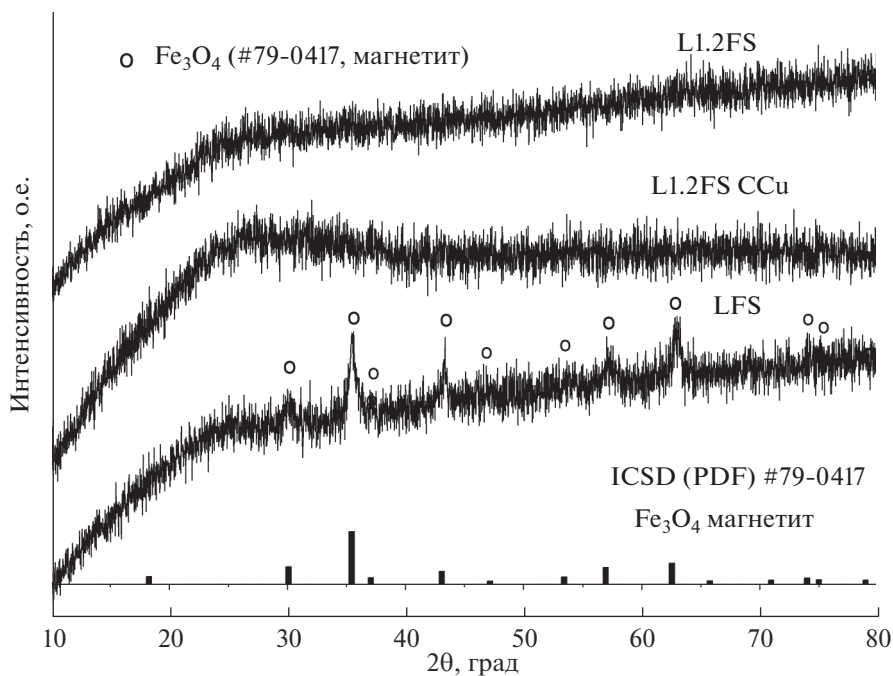


Рис. 1. Дифрактограммы закаленных стекол с условным обозначением LFS, L1.2FS и LFS CCu и штрих-дифрактограмма магнетита, Fe_3O_4 , карточка ICSD (PDF) #79-0417. Температура синтеза стекол 1400°C , выдержка расплава 1 ч.

кономерно уменьшается. Аморфное гало наиболее заметно на дифрактограмме именно этого образца.

По данным РФА образцов стекла LFS, полученных термообработкой в градиенте температур (рис. 4), при температуре 600°C выделяются кристаллы магнетита, Li-эгирина и следы дисиликата лития. Количество кристаллов магнетита в термообработанном стекле оказалось больше, чем в исходном, о чем свидетельствует рост относительной интенсивности пика (311) на $\sim 50\%$. Размер кристаллов магнетита незначительно увеличивается до 23 нм. С ростом температуры от 600 до 950°C увеличивается объемная доля кристаллов Li-эгирина, а их размер постепенно возрастает от 30 до 52 нм (см. табл. 1). На дифрактограммах образцов, полученных термообработкой при температурах 775 – 950°C , не обнаруживаются пики магнетита, но заметны следы α -кварца. При термообработке при 1040°C наряду с Li-эгирином кристаллизуется α -кристобалит, при 1050°C выделяется меньшее количество кристаллов Li-эгирина и их размер уменьшается; увеличивается количество кристаллов α -кристобалита и вновь возникает магнетит, а не гематит, Fe_2O_3 , как можно было предположить до начала эксперимента, основываясь на литературных данных [23]. В образце, полученном термообработкой при 1070°C , основной кристаллической фазой является магнетит, выделяется меньше кристаллов α -кристобалита и значительно уменьшается количество и размер (до 25 нм) кристаллов Li-эгирина. Так как плотность α -кристобалита составляет 2.27 кг/м^3 , а плотность закаленного стекла LFS равна 2.87 г/см^3 , кристаллы α -кристобалита образуют тонкую корку на поверхности расплава в высокотемпературной части “лодочки”, кристаллизуясь в виде сферолитов (рис. 5).

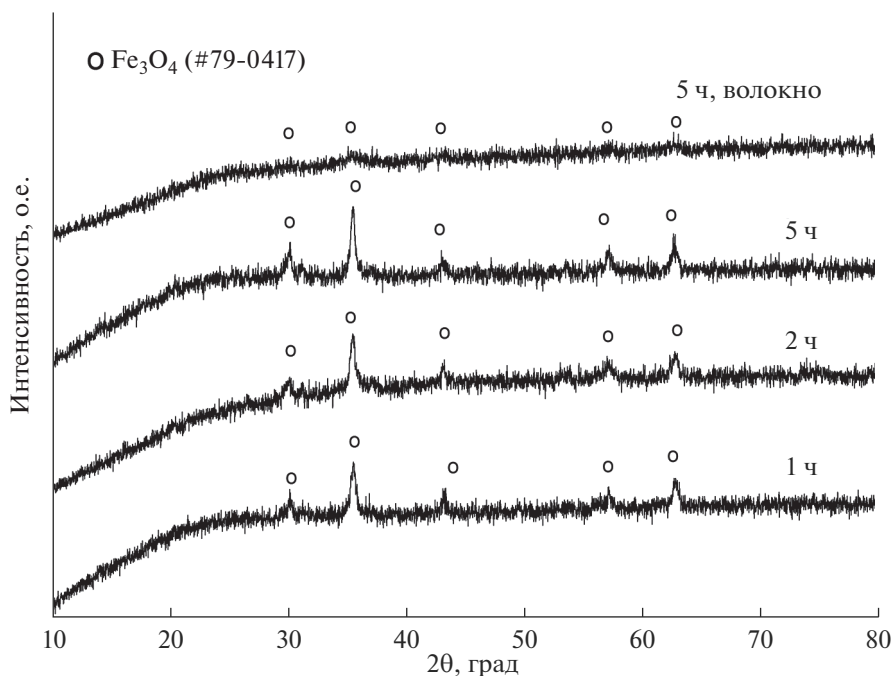


Рис. 2. Дифрактограммы закаленных стекол с условным обозначением LFS. Обозначения 1, 2 и 5 ч над дифрактограммами – время выдержки расплава до отлива, “волокно” – вид образца, от которого получена данная дифрактограмма.

В образцах состава L1.2FS (рис. 6), термообработанных при температурах 600–1040°C, наблюдается выделение Li-эгирина. Увеличение температуры термообработки приводит к увеличению количества Li-эгирина и росту размера его кристаллов от 34 до 55 нм. Наряду с Li-эгирином, только при температуре 600°C образуется небольшое количества дисиликата лития, а в интервале температур 700–960°C небольшое количество α-кварца, при этом в образцах полностью отсутствует магнетит. При более высокой температуре термообработки ~1070–1080°C Li-эгирин уже не образуется, в

Таблица 1. Размеры кристаллов Li-эгирина и магнетита в образцах состава LFS

Интервал температур термообработки, °C	Размер кристаллов, нм	
	Li-эгирин, LiFeSi ₂ O ₆	Магнетит, Fe ₃ O ₄
Стекло	–	21
600	30	23
775	42	
950	49	
1040	52	
1050	48	45
1070	25	44

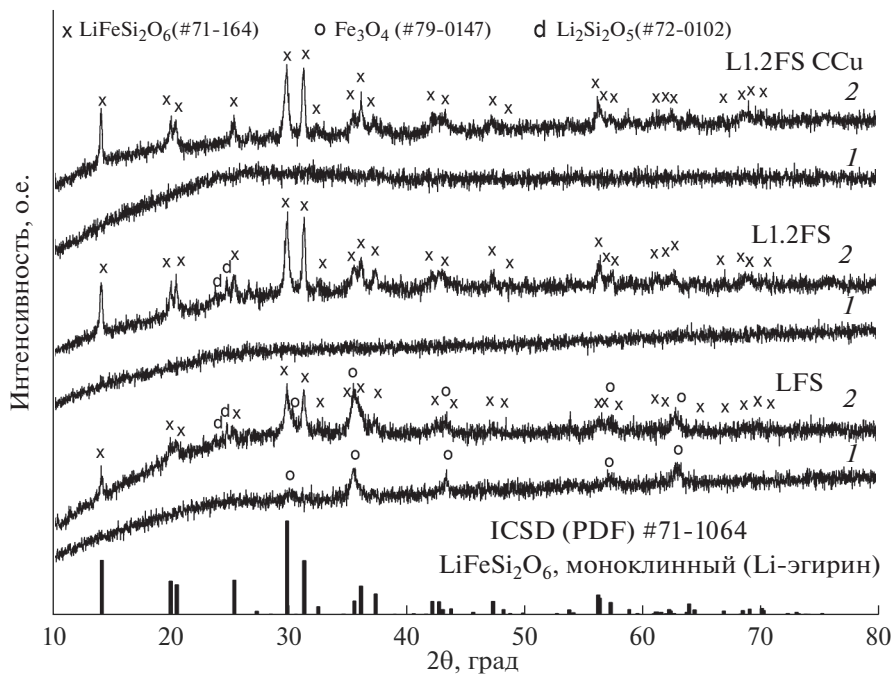


Рис. 3. Дифрактограммы (1) исходных стекол с условным обозначением LFS, L1.2FS и L1.2FS CCu; (2) образцов этих стекол после термообработки при 600°C в течение 1 ч и штрих-дифрактограмма Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, карточка #71-1064.

образце появляются кристаллы магнетита Fe_3O_4 размером 47 нм и возрастает количество стеклофазы.

В образцах стекол состава L1.2FS CCu, прошедших термическую обработку в интервале температур 600–1010°C (рис. 7), основной кристаллической фазой является Li-эгирин. На дифрактограммах образцов, термообработанных при температурах 730–~900°C, видны также следы дисиликата лития, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. При повышении температуры термообработки до 1030–1040°C в образце появляются нанокристаллы магнетита, кристаллов Li-эгирина выделяется меньше, чем в образце, термообработанном при 1005–1010°C. При дальнейшем повышении температуры термообработки до 1045–1060°C в образцах кристаллизуется только магнетит. Размеры кристаллов Li-эгирина и магнетита в образцах состава L1.2FS CCu представлены в табл. 2.

Таким образом, фазовые превращения при термообработке стекол состава L1.2FS (рис. 6) и L1.2FS CCu (рис. 7) во многом схожи. Различие заключается в различных температурных интервалах выделения дисиликата лития, Li-эгирина и магнетита. В образцах термообработанных стекол состава L1.2FS CCu дисиликат лития выделяется позднее, не при 600°C, а при 730°C, а температурный интервал его выделения шире, 730–900°C, чем в образцах состава L1.2FS, в которых он обнаруживается только при 600°C. В образцах термообработанных стекол состава L1.2FS CCu магнетит появляется, а Li-эгирин перестает выделяться при более низких температурах, чем в образцах термообработанных стекол состава L1.2FS.

Характерно, что во всех стеклах, как закаленных, так и термообработанных, не были обнаружены литийсодержащие соединения с ионами железа в степени окисления

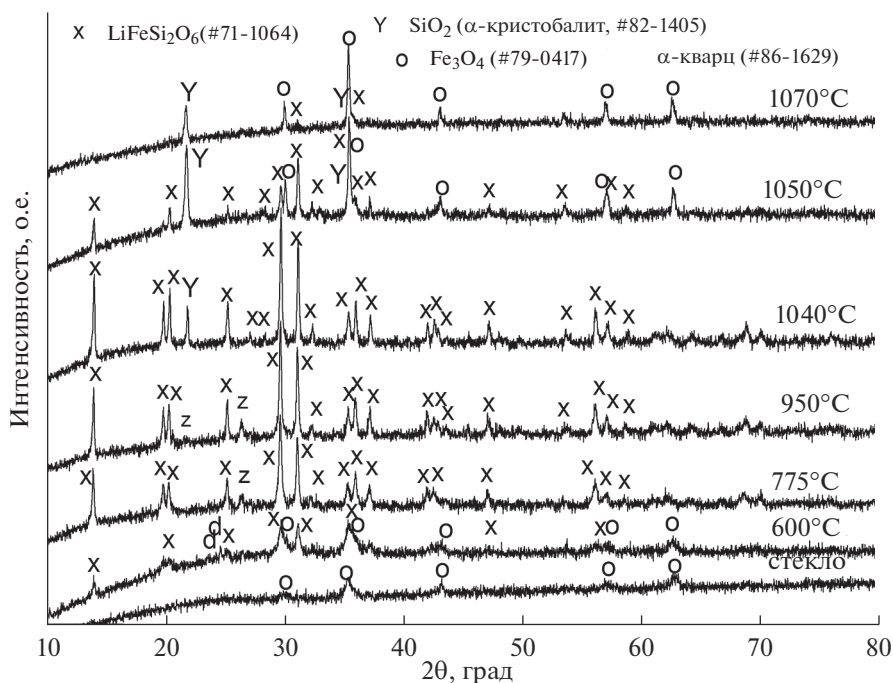


Рис. 4. Дифрактограммы исходного закаленного стекла состава LFS и образцов, полученных его термообработкой в градиентной печи. Цифры обозначают температуры термообработки. Длительность термообработки 1 ч.

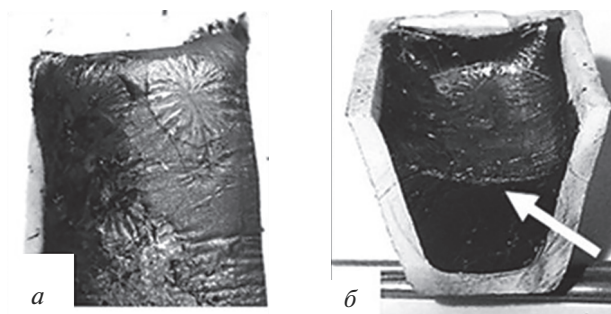


Рис. 5. Фотографии высокотемпературной области (1040–1080°C) лодочки со стеклом LFS, прошедшем термообработку в градиентной печи. Вид сверху (а), вид сбоку (разрез) (б), стрелкой указана светлая тонкая пленка с “зернами” кристаллита на поверхности закаленного расплава стекла.

2+, такие, как, например, литиево-железный силикат, $\text{Li}_2\text{Fe}^{2+}\text{SiO}_4$, описанный в работе [13]. Единственной кристаллической фазой, содержащей ионы Fe^{2+} , является магнетит, Fe_3O_4 . Параметр элементарной ячейки магнетита, кристаллизующегося в данных образцах, $a = 8.385 \text{ \AA}$, что несколько меньше, чем стандартный параметр элементарной ячейки магнетита, $a = 8.394 \text{ \AA}$, карточка #79-0417. Уменьшение параметра может быть следствием искажения структуры магнетита из-за присутствия незначительного количества примесей, прежде всего лития, и условий роста кристаллов.

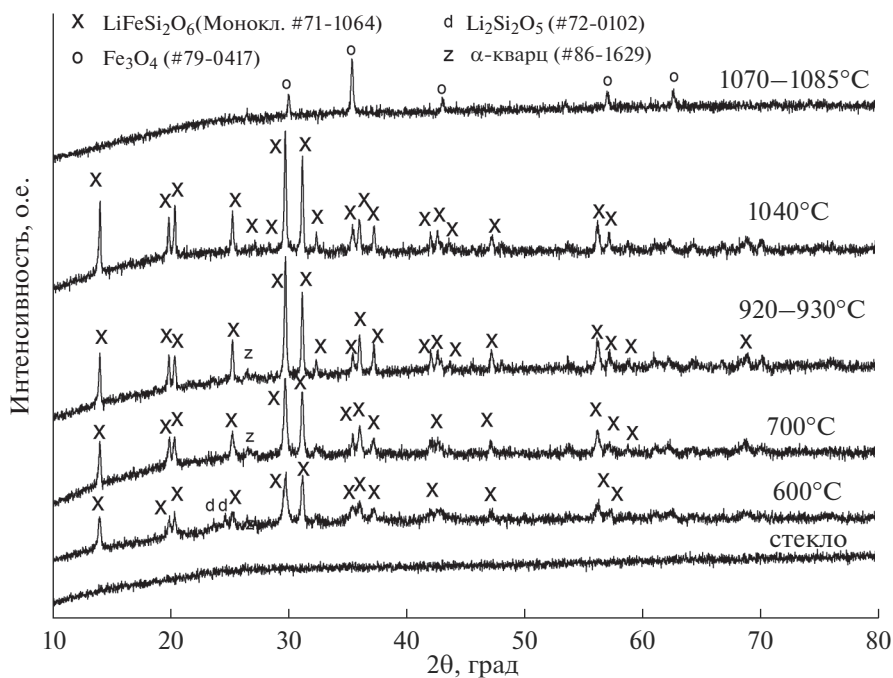


Рис. 6. Дифрактограммы исходного закаленного стекла состава L1.2FS и образцов, полученных его термообработкой в градиентной печи. Цифры обозначают температуру термообработки. Длительность термообработки 1 ч.

Фазовый состав образца, полученного методом твердофазного синтеза

На дифрактограмме смеси исходных компонентов состава L1.2FS, из которой был получен образец методом ТФС, рис. 8, видны пики карбоната лития, Li_2CO_3 , и гематита, Fe_2O_3 ; аморфный диоксид кремния Аэросил™320 на дифрактограмме, естественно, не обнаруживается.

Таблица 2. Размеры кристаллов Li-эгирина и магнетита в образцах состава L1.2FS CCu

Интервал температур термообработки, °C	Размер кристаллов, нм	
	Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$	Магнетит, Fe_3O_4
600	32	
730	39	
800–825	42	
875–895	46	
970–980	52	
1005–1010	50	
1030–1040	49	42
1045–1050		47
1055–1060		48

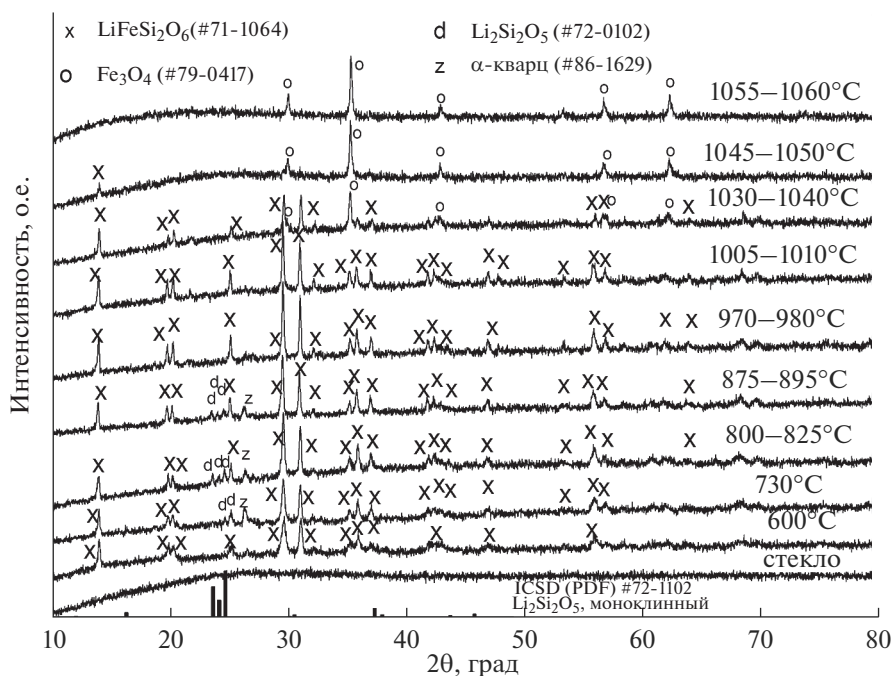


Рис. 7. Дифрактограммы исходного закаленного стекла L1.2FS CCu и образцов, полученных его термообработкой в градиентной печи. Цифры обозначают температуры термообработки. Длительность термообработки 1 ч.

В составе многофазного образца, полученного методом ТФС при 1000°C в течение 6 часов из смеси, дифрактограмма которой представлена на рис. 8, обнаружены Li-эгирин, метасиликат лития, Li_2SiO_3 , тридимит (одна из модификаций SiO_2), а также, по-видимому, твердый раствор литиевого железа(III)-силиката со структурой β -кварца с $2\theta_{\text{max}} = 26.1^\circ$. Интересно, что такой же пик присутствует на дифрактограмме образца состава $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ в работе [13]. Следов исходных реактивов в образце, полученном методом ТФС, не обнаружено.

Следует отметить, что образование небольшого количества примесных кристаллических фаз было зафиксировано и при гидротермальном синтезе LFS, это были дисиликат лития, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, кристобалит, SiO_2 , и гематит, Fe_2O_3 [18].

Электрохимические испытания

При исследовании макетов ЛИА, в которых в качестве подложки использовалась алюминиевая фольга, было установлено, что напряжение разомкнутой цепи на таких ячейках составило около 1.3 В, что является крайне низким значением для катодных материалов. Исследование методом ЦВА в диапазоне 0.1–4.2 В показало, что заметная деградация материала наблюдается уже при 3.5 В, а средний потенциал составляет около 0.8 В. Поэтому эмпирическим путем был подобран рабочий диапазон потенциалов, он находится в интервале от 0.1 до 2.8 В. Исходя из этих данных, был сделан вывод, что исследуемый материал следует рассматривать как анодный. Поэтому в дальнейших измерениях были задействованы электроды с подложкой из медной фольги.

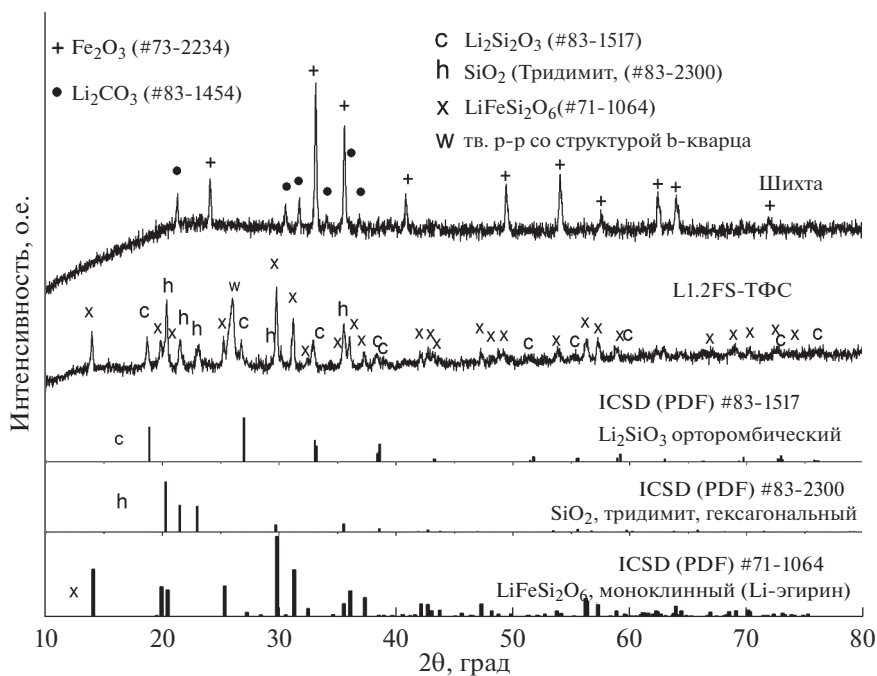


Рис. 8. Дифрактограммы смеси исходных компонентов и образца состава L1.2FS, синтезированного из шихты методом ТФС при 1000°C в течение 6 ч, а также шрих-дифрактограммы кристаллов $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, SiO_2 (тридимит) и Li_2SiO_3 .

На рис. 9 представлены результаты гальваностатического циклирования материала состава L1.2FS. Измерения проводились с использованием постоянного тока силой 100 мкА в диапазоне потенциалов 0.1–2.8 В относительно Li^+/Li .

На первом и втором циклах удельная емкость образца существенно выше, чем на последующих, и составляет 909 и 386 мАч/г, соответственно. Наличие нескольких неповторяющихся в дальнейшем плато на первых двух катодных полуциклах свидетельствует о протекании побочных электрохимических процессов и необратимом изменении структуры материала, которое завершается только к десятому циклу, после чего материал стабильно работает до сотого цикла с удельной емкостью порядка 130 мАч/г.

Также по изменению наклона зарядно-разрядных кривых после пятого цикла можно судить о наличии диффузионных ограничений в процессе внедрения ионов лития в материал. Для подтверждения данного предположения при вычислении коэффициента диффузии ионов лития было использовано уравнение Рендлса–Шевчика (3).

Применение данного уравнения возможно только в том случае, когда именно диффузия является лимитирующим фактором в исследуемом процессе. Критерием справедливости этого предположения, а, следовательно, и корректности применения уравнения Рендлса–Шевчика, является линейная зависимость токов пика ЦВА от квадратного корня из скорости развертки потенциала. На рис. 10б приведены зависимости токов пика от квадратного корня из скорости развертки потенциала, построенные на основании циклических вольтамперограмм, приведенных на рис. 10а. Линейность наблюдается во всем исследованном диапазоне скоростей развертки, рис. 10б, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса заряда–разряда. Вычислен-

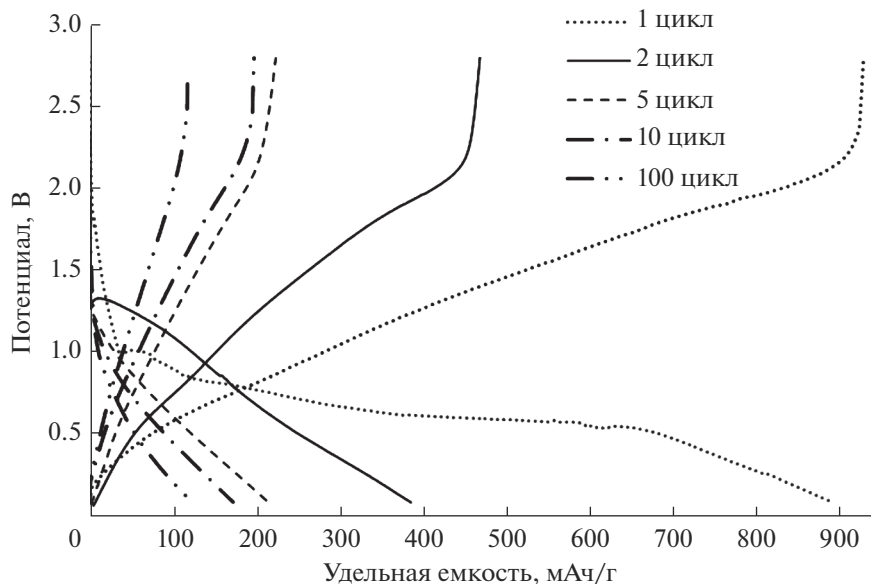


Рис. 9. Изменение удельной емкости материала L1.2FS в процессе циклирования.

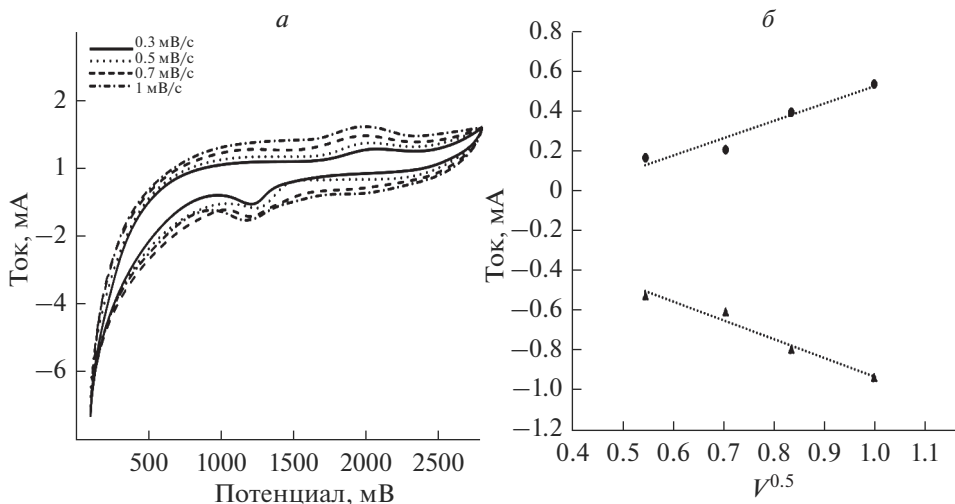


Рис. 10. Циклическая вольтамперограмма образца при различных скоростях развертки (а), зависимости пиковых значений катодного и анодного тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала (б).

ный по уравнению (3) коэффициент диффузии ионов лития для материала L1.2FS равен 3×10^{-16} см²/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования было обнаружено, что образцы закаленного стекла стехиометрического состава LFS обладают магнитными свойствами (“намагничиваемостью”).

Магнитные свойства термообработанных образцов изменяются при изменении температуры и времени вторичной термообработки. Этот эффект обусловлен наличием магнетита, Fe_3O_4 , который является наиболее известным ферритом, в закаленном и некоторых термообработанных стеклах стехиометрического состава LFS. Так как целью данного исследования являлась оценка возможности получения кристаллического LFS путем термообработки закаленного стекла, следовало выявить условия появления магнетита в синтезированных стеклах, а также определить влияние примеси наноразмерных кристаллов магнетита на последующий процесс кристаллизации стекла.

Результаты данного исследования показали, что в закаленном литиевожелезосиликатном стекле состава LFS магнетит образуется при охлаждении расплава стекла, полученного высокотемпературным синтезом (рис. 1). Частичное термическое восстановления ионов железа Fe(III) до ионов Fe(II) происходит, по-видимому, в процессе высокотемпературного синтеза. Количество выделившегося магнетита зависит от скорости охлаждения расплава и не зависит от длительности варки (рис. 2). Магнетит не является примесью в шихте и не образуется в условиях твердофазного низкотемпературного синтеза (рис. 3). Увеличение основности стекла за счет увеличения концентрации Li_2O (составы Li1.2FS и Li1.2FS CCu) позволяет получать рентгеноаморфные закаленные стекла. Магнетит не выделяется в этих стеклах и после их низкотемпературной термообработки (рис. 4).

Наличие наноразмерной кристаллической фазы в ситаллизирующихся стеклах часто стимулирует их объемную кристаллизацию в процессе термообработки и широко применяется для получения стеклокерамики [32, 33]. Присутствие кристаллов магнетита в исходном стекле состава LFS не привело к изменению фазового состава образцов, полученных термообработкой при 600°C . Основной кристаллической фазой во всех образцах является Li-эгирин, количество которого несколько меньше в образце, содержащем магнетит. Таким образом, присутствие магнетита в стекле не оказывает заметного влияния на процесс выделения Li-эгирина.

Во всех исследованных стеклах происходит объемная кристаллизация Li-эгирина при термообработке в области температур $\sim 600\text{--}1040^\circ\text{C}$. С увеличением температуры термообработки происходит увеличение количества кристаллов Li-эгирина и рост их размера (табл. 1, 2). Повышение температуры термообработки выше 1040°C во всех стеклах приводит к плавлению Li-эгирина, увеличению количества стеклофазы и образованию магнетита, размер кристаллов которого несколько возрастает при повышении температуры термообработки.

При инконгруэнтном плавлении эгирина, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, изоструктурного аналога LFS [23], продуктом разложения является гематит, Fe_2O_3 . Основываясь на этих данных, появление магнетита в стеклокристаллическом материале на стадии высокотемпературной термообработки можно объяснить одновременным протеканием нескольких процессов. После инконгруэнтного плавления Li-эгирина при температуре, превышающей 1040°C , продуктами разложения являются магнетит, Fe_3O_4 , и стеклофаза. Можно предположить, что процесс разложения Li-эгирина, вероятно, проходит в две стадии. На первой стадии образуется гематит, Fe_2O_3 , который взаимодействует с расплавом стекла, содержащим ионы железа в степени окисления $2+$, Fe(II) , что и обуславливает образование магнетита Fe_3O_4 . Действительно, рентгенограммы всех образцов, полученных термообработкой стекол при температуре выше 1000°C (рис. 4, 6, 7) содержат максимумы диффузного рассеяния, которые указывают на присутствие в этих образцах остаточного стекла.

На основе результатов электрохимических испытаний образца Li1.2FS можно сделать вывод о том, что на первых циклах гальваностатического циклирования протекают побочные электрохимические процессы, приводящие, по-видимому, к изменению структуры материала. В дальнейшем происходит стабилизация, после чего материал

обратимо работает с удельной емкостью порядка 130 мАч/г. Процесс внедрения ионов лития протекает с существенными диффузионными ограничениями, о чем свидетельствует крайне малый коэффициент диффузии ионов лития (3×10^{-16} см²/с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стекла составов стехиометрического и нестехиометрического (с избытком оксида лития) Li-эгирина, $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, а также нестехиометрического Li-эгирина с добавкой углерода и меди синтезированы при температуре 1400°C в течение 1–5 ч. Образец состава нестехиометрического Li-эгирина получен также методом твердофазного синтеза при температуре 1000°C в течение 6 ч.

Методом рентгенофазового анализа исследованы фазовые превращения в процессе термообработки исходных закаленных стекол в интервале температур 600–1100°C. Фазовый состав исходных стекол различен: стекла нестехиометрического состава рентгеноаморфны, а стекло стехиометрического состава содержит кубические нанокристаллы магнетита, Fe_3O_4 , размером ~21 нм, которые выделяются в процессе отлива и закалки расплава стекла. Изменение скорости закалки приводит к изменению количества и размеров этих кристаллов.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации, образовавшихся при термообработке закаленных стекол в градиентной печи, показал, что во всех стеклах при температурах 700–1040°C образуется кристаллический Li-эгирин моноклинной сингонии (пространственная группа C2/c). При температурах термообработки выше 1040°C происходит инконгруэнтное плавление Li-эгирина с образованием кристобалита и/или магнетита.

Образец, полученный методом твердофазного синтеза, является многофазным и содержит кроме Li-эгирина в качестве основной кристаллической фазы примесь силиката лития и тридимита.

Образование магнетита при высокотемпературном синтезе железо-силикатных стекол при соответствующей дополнительной модификации состава может быть использовано для получения материалов для анодов ЛИА, т.к. синтез и применение железо-содержащих анодов рассматривается как современное перспективное направление исследований [40].

Предварительное испытание представленных в данной работе материалов [41] свидетельствует о возможности их использования в качестве основы для создания материала электрода для ЛИА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tarascon J.-M., Armand M.* Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. V. 414. P. 359–367.
2. *Nagaura T., Tozawa K.* Lithium ion rechargeable battery // *Prog. Batteries Sol. Cells*. 1990. V. 9. P. 209–212.
3. A Dream Comes True: The Lithium-Ion Rechargeable Battery // URL: <https://www.sony.com/en/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html#block3> // сайт корпорации “SONY”, 2021 (дата обращения 07.17.2021).
4. *Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B.* Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. P. 783–789.
5. *Togashi T., Honma T., Komatsu T.* Electrochemical performance of composites of spinel-type $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ nanocrystals and glassy phase synthesized by quenching of melts // *J. Ceram. Soc. Japan*. 2015. V. 123 (1). P. 26–32.

6. Qian Cheng, Lu Wei, Zhe Liu, Nan Ni, Zhe Sang, Bin Zhu, Weiheng Xu, Meijie Chen I, Yupeng Miao, Long-Qing Chen, Wei Min, Yuan Yang. Operando and three-dimensional visualization of anion depletion and lithium growth by stimulated Raman scattering microscopy // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 2942.
7. Sony to Initiate Global Replacement Program for Notebook Computer Battery Packs (2006) // URL: <https://www.sony.com/en/SonyInfo/News/Press/200609/06-090E> // сайт корпорации “SONY”, 2021 (archive). (дата обращения 07.17.2021).
8. Goodenough J.B. Manganese Oxides as Battery Cathodes // Proceedings of the symposium on Manganese dioxide electrode Theory and practice for Electrochemical applications / Edited by Schumm B., Jr., Middaugh R.L., Grotheer M.P., Hunter J.C. // Electrochemical Society. USA N.J. 1985. V. 85–4 P. 77–96.
9. Manthiram A., Goodenough J.B. Lithium-based polyanion oxide cathodes // *Nat. Energy.* 2021. V. 6. P. 844–845.
10. Padhi A.K., Nanjundaswamy K., Goodenough J.B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 4. P. 1188–1194.
11. Liivat A., Thomas J. Minerals as a source of novel li-ion battery electrode materials // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* 2015. V. 34. № 1. P. 145–149.
12. In Yea Kim, Seo Yoon Shin, Jea Hwan Ko, Kang Soo Lee, Sung Pil Woo, Dong Kyu Kim, Young Soo Yoon. Functional Li-M (Ti, Al, Co, Ni, Mn, Fe)-O energy materials // *J. Korean Ceram. Soc.* 2017. V. 54. № 1. P. 9–22.
13. Попович А.А., Шен В.И. Исследование процесса получения катодного материала $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ путем кристаллизации из аморфного состояния // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного Политехнического университета. 2013. Т. 2(171). С. 102–108.
14. Шен В.И. Разработка наноструктурированного катодного материала на основе $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ для литий-ионных аккумуляторов. Дисс. ... канд. тех. наук. Санкт-Петербург. 2014. 145 с.
15. Kamon-in O., Buakeaw S., Klysubun W., Limphirat W., Srilomsak S., Meethong N. A study of transient phase transformation in LFS/C using in-situ time resolved X-ray absorption spectroscopy // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. V. 9. P. 4257–4267.
16. Honma T., Togashi T., Komatsu T. Spinel-type crystals based on LiFeSiO_4 with high electrical conductivity for lithium ion battery formed by melt-quenching method // *J. Ceram. Soc. Japan* 2012. V. 120 (3). P. 93–97.
17. Zhou S., Kin G., Scanlon D.O., Sougrati M.T., Melota B.C. Low temperature preparation and electrochemical properties of $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161(10). P. A1642–A1647.
18. Ishida N., Sakatsume K., Kitamura N., Idemoto Y. Improvement of electrochemical property of pyroxene-type $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and crystal-structure analysis // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2017. V. 125 (4). P. 281–286.
19. Ishida N., Tajima T., Kitamura N., Idemoto Y. Single-phase synthesis, average, electronic, and local structure and cathode properties of pyroxene type $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // *Ionics.* 2021. V. 27. N. 3. P. 925–933.
20. Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes // *Canad. Mineral.* 1989. V. 27. P. 143–156.
21. Jezzi G., Bromiley G.D., Cavallo A., Das P.P., Karavassili E., Margiolaki I., Stewart A.A., Tribaudino M., Wright J.P. Solid solution along the synthetic $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (spodumene-ferri-spodumene) join: A general picture of solid solutions, bond lengths, lattice strains, steric effects, symmetries, and chemical compositions of Li clinopyroxenes. // *Am. Min.* 2016. V. 101. P. 2498–2513.
22. Maurya I R.K., Sharma I P., Rawat R., Singh R.S., Bindu R. Structural response to the magnetic pre-ordering in $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ // *Eur. Phys. J. B.* 2019. V. 92. P. 162.
23. Этель В. Физическая химия силикатов. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. 1055 с.
24. Redhammer G.J., Roth G., Paulus W., Andre G., Lottermoser W., Amthauer G., Treutmann W., Koppenhuber-Bitschnau B. The crystal and magnetic structure of Li-aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature-dependent study // *Phys. Chem. Miner.* 2001. V. 28. P. 337–346.
25. Nyttén A., Kamali S., Häggström L., Gustafsson T., Thomas J.O. The Lithium Extraction/Insertion Mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 2266–2272.
26. Jodlauk S., Becker P., Mydosh J.A., Khomskii D.I., Lorenz T., Streltsov S.V., Hezel D.C., Bohat L. Pyroxenes: A new class of multiferroics // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19(43). P. 432201.
27. Redhammer G.J., Roth G. Structural variation and crystal chemistry of $\text{LiMe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes $\text{Me}^{3+} = \text{Al, Ga, Cr, V, Fe, Sc and In}$ // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2004. V. 219. P. 278–294.
28. Turianicova E., Witte R., Da Silva K.L., Zorkovska A., Senna M., Hahn H., Heitjans P., Sepelak V. Combined mechanochemical/thermal synthesis of microcrystalline pyroxene $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and one-step mechanochemical synthesis of nanoglassy $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ based composite // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 707 P. 310–314.
29. Skurikhina O., Sennac M., Fabiána M., Witted R., Tarasenkoe R., Tkáče V., Orendáče M., Kaňuchová M., Girmane V., Harničárovág M., Valiček J., Šepeláková V., Tóthová E., A sustainable reaction process for phase pure $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ with goethite as an iron source // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 14894–14901.

30. Ji Y., Honma T., Komatsu T. Crystallization of the $\text{Na}_2\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_7$ glass and ability of cathode for sodium-ion batteries // *Front. Mater.* 2020. V. 7. P. 1–9.
31. Honma T., Oki D., Komatsu T. Formation and its mechanism of copper metal layers at surface by annealing in reduced atmosphere in $\text{CuO-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass // *Solid State Ion.* 2009. V. 180. P. 1457–1462.
32. Komatsu T. Design and control of crystallization in oxide glasses (Review) // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 428. P. 156–175.
33. Евстропьев К.С., Торопов Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1950. С. 60–62.
34. Мезенцева Л.П., Попова В.Ф., Альмяшев В.И., Ломанова Н.А., Уголков В.Л., Бешта С.В., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Фазовые и химические превращения в системе $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ при различных парциальных давлениях кислорода // *Журнал неорганической химии.* 2006. Т. 51. № 1. С. 126–133.
35. Holand W., Beall G.H. Glass ceramic technology / John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, USA, 2012. 414 P.
36. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Некоторые особенности кристаллизации стекол систем $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1987. Т. 13. № 4. С. 496–501.
37. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Стеклообразование и свойства стекол в системах $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1985. Т. 11. № 4. С. 415–419.
38. Минько Н.И., Жерновая Н.Ф. Влияние добавок оксидов кальция, магния и алюминия на кристаллизацию эгирина в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла.* 1985. Т. 17. № 2. С. 286–291.
39. Chunwen Sun. Advanced Battery Materials // Scrivener Publishing LLC. Beverly, MA 01915, USA. 2019. P. 171–173.
40. Heubner C., Nikolowski K., Reuber S., Schneider M., Wolter M., Michaelis A. Recent insights into rate performance limitations of Li-ion batteries // *Batter. Supercaps.* 2021. V. 4. P. 268–285.
41. Русан В.В., Агафонов Д.В., Полякова Л.С., Дымищ О.С., Синтез материала электрода для ЛИА на основе Li-эгирина ($\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) методом “glass melt –ceramic” // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сборник трудов российской конференции, 22–24 ноября 2021 г., Санкт-Петербург. СПб.: Политех-пресс, 2021. С. 68–69.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
Ag–As–Se КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ЗАПИСИ
3D ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР**

© 2022 г. **Е. В. Бочагина¹, В. А. Клинков^{1, *}, В. А. Марков^{1, 2},
В. В. Полякова¹, И. А. Соколов^{1, 2}**

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

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: klinkovvictor@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.12.21 г.

После доработки 30.05.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе представлены результаты исследования физико-химических свойств и миграционных характеристик халькогенидных стекол на основе системы Ag–As–Se. Было установлено, что по исследованным разрезам стекла обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, а основным носителем являются ионы Ag⁺. Также в работе экспериментально получены значения микротвердости, скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн, коэффициент Пуассона и модуль Юнга.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, электропроводность, микротвердость, число переноса

DOI: 10.31857/S0132665121100656

ВВЕДЕНИЕ

Одним из актуальных направлений исследований в области фотоники и интегральной оптики является модификация оптических материалов с помощью фемтосекундного лазерного излучения. С помощью прецизионной фокусировки лазерного пучка становится возможным провести локальное изменение структуры оптических сред, и, как следствие, изменить их физико-химические (в том числе и оптические) свойства с высоким разрешением, как на поверхности, так и в объеме материала. С помощью фемтосекундного лазера удается получить значительное локальное изменение показателя преломления в стекле и тем самым сформировать волновод (в т.ч. и в объеме стекла), создать закристаллизованные дорожки и металлические нити в объеме стекла, микро- и нанополости и т.д., что, несомненно, представляет интерес для развития технологий фотоники и интегральной оптики.

В этой связи исследование неорганических стекол представляет особый интерес в связи с широким их использованием в качестве оптических сред. Большинство таких исследований проведено для оксидных стекол, прозрачных в видимой области спектра; со стеклами же на основе аналогов кислорода – серы, селена и теллура, прозрачных в ИК области спектра, таких работ практически нет. Структурные изменения под

воздействием сверхкоротких лазерных импульсов невысокой мощности, несомненно, следует рассматривать с учетом процессов диффузии в матрице стекла. В этой связи исследование миграционных характеристик в стеклах сформированных аналогами кислорода (серы, селена и теллура) представляет закономерный интерес.

Воздействие лазера приводит к появлению наведенной разности потенциалов (и градиента температуры) между высокотемпературной областью в области фокуса лазерного луча и областями за границами области его воздействия, что приводит к миграции потенциально подвижных ионов из точки фокуса к областям вне области воздействия. В результате в локальной области изменяется состав и свойства стекла [1].

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств стекол разрезов AsSe-Ag и $\text{AsSe}_{1,5}\text{-Ag}$ в свете их структурных особенностей. Основное внимание уделено миграционным характеристикам иона Ag^+ (электропроводности, энергии активации, числам переноса, расчетным коэффициентам диффузии).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стекла системы Ag-As-Se синтезировались в электропечи из элементарных веществ полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с постоянным перемешиванием при максимальной температуре 950°C в течение 4–6 ч. Масса навески составляла 5–10 г. Элементарный селен предварительно дистиллировался в вакууме для удаления примесей углеводородов (углерода) и воды. Закалка стекол проводилась на воздухе или в воде со льдом в зависимости от состава; последующий отжиг для снятия остаточных напряжений проводился при температуре на $\sim 15^\circ\text{C}$ ниже T_g в течение 4–5 ч. В результате во всем интервале составов получались однородные монолитные образцы без признаков кристаллизации.

Электропроводность измерялась на постоянном токе с использованием моста P4060 в режиме нагревания и охлаждения. В качестве активных электродов использовалась амальгама серебра (анод) и ртуть (катод). Во всех случаях температурная зависимость удельной электропроводности (σ) $-\lg\sigma = f(1/T)$ представляла прямую линию, явлений гистерезиса не наблюдалось. Погрешность измерения не превышала $\pm 5\%$.

Энергия активации электропроводности (E_σ) рассчитывалась по уравнению Аррениуса,

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2kT),$$

где σ_0 – предэкспонента, k – константа Больцмана, T – температура.

Для проведения электролиза с целью определения чисел переноса ионов серебра использовались стабилизированные источники питания Б5-49 и Б5-50, электролитический интегратор Х603 и мультиметр Instek GDM-8145 (более подробное описание эксперимента представлено в [2]).

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г с использованием весов WA-33, микротвердость (по Виккерсу) методом вдавливания алмазной пирамидки – на приборе ПМТ-3М (ЛОМО) с погрешностью не более $\pm 5\%$. Скорость распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн измерялась с использованием дефектоскопа УД 2-12. Термические эффекты определялись на дериватографах Q-1500 (Венгрия, “МОМ”) и “Термоскан-2М” (Аналитприбор) в режиме нагревания. В качестве эталонов использовались порошки плавного кварца и Al_2O_3 . Навеска исследуемого стекла составляла 0,5 г, скорость нагревания $5\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Погрешность измерения не превышала $\pm 5^\circ\text{C}$.

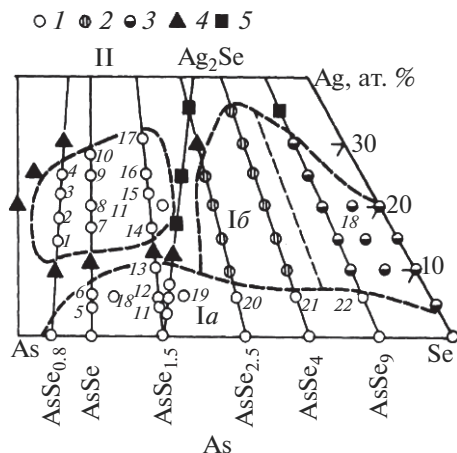


Рис. 1. Область стеклообразования в системе Ag–As–Se [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Систематически стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы мышьяк–селен–серебро изучалось сравнительно давно (подробнее см. [3, 4]). Различными авторами получены две заметно различающиеся области стеклообразования, разделенные областями составов в кристаллическом и стеклокристаллическом состояниях. Область, в которой при не очень жестких условиях удается получить стеклообразные образцы, состоит из двух частей (рис. 1). Так, по разрезам $\text{AsSe}_{0,8}$, AsSe , $\text{AsSe}_{1,5}$ –Ag возможно получить однородные стекла, а по разрезам $\text{AsSe}_{2,5}$, AsSe_4 –Ag с большим содержанием селена получают неоднородные стекла [3]. Области однородных и неоднородных стекол разделены кристаллическими и стеклокристаллическими составами по разрезу As_2Se_3 – Ag_2Se . На этом разрезе имеются несколько тройных соединений (AgAsSe_2 , Ag_7AsSe_6 , Ag_3AsSe_3), которые в стеклообразном виде не получены, т.е. наряду с бинарным соединением Ag_2Se они не являются стеклообразователями в системе Ag–As–Se. Однако способность всех трех компонентов к взаимодействию и образованию сложных пространственных структурно-химических единиц (с.х.е.) способствует стеклообразованию в этой системе.

Области Ia в основном соответствует поле выделения кристаллического селена и As_2Se_3 . Серебро в этих стеклах играет роль примеси, по мере увеличения содержания которой в структуре стекла происходит накопление с.х.е. типа AgAsSe_2 , что приводит к существенному повышению его кристаллизационной способности. Составы же с преобладающим содержанием AgAsSe_2 стекол вообще не образуют. Области Ib и Ic находятся в области расслоения, причем область Ic практически совпадает с полем выделения кристаллического селенида серебра.

Область однородных стекол (рис. 1) находится в поле выделения мышьяка, и для образования стекол в этой области определенное значение имеет способность мышьяка достаточно легко переходить в аморфное состояние. Стеклообразованию в этой области также способствует сложный структурно-химический состав сплавов, в которых образование и взаимодействие по меньшей мере четырех видов пространственно различающихся с.х.е. затрудняет выделение кристаллических фаз из расплава [3].

Таблица 1. Некоторые свойства стекол разрезов AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag

Разрез	Ag, ат. %	d , г/см ³	H_V , кгс/мм ²	T_g , °C	H_V^* , кгс/мм ²	T_g^* , °C	d^* , г/см ³
AsSe–Ag	0	4.55	136	171	130	164	4.48
	5.0	4.68	110	155	95	148	4.71
	6.0	–	–	–	90	140	4.76
	10.0	4.93	107	158	–	–	–
	15.0	5.16	118	167	–	–	–
	16.7	–	–	–	99	150	5.30
	20.0	5.43	138	171	112	160	5.50
	25.0	5.69	155	178	147	172	5.86
	28.0	–	–	–	161	176	6.04
AsSe _{1,5} –Ag	0	4.550	150	172	150	169	4.59
	1.0	4.550	150	170	–	–	–
	3.4	4.800	153	–	–	–	–
	5.0	4.862	142	155	150	152	4.85
	10	5.105	155	147	138	146	5.09
	15	5.309	127	150	146	150	5.62
	20.0	5.581	134	150	–	147	–
	25.0	5.776	115	155	150	149	5.76
	30.0	6.015	110	170	155	158	6.04

Примечание: d – плотность, H_V – микротвердость по Виккерсу, T_g – температура размягчения, * – данные [3].

Именно из этой области составов, достаточно легко образующих однородные стекла, целесообразно выбрать наиболее пригодные для решения задач данного исследования.

В качестве объектов исследования выбраны стекла двух разрезов – AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag, в которые возможно ввести до ~30 ат. % серебра, что позволяет проследить концентрационное изменение электрических параметров в максимально широкой области потенциальных носителей тока. Оба эти разреза характеризуются недостатком селена, поэтому область стеклообразования по ним ограничивается выделением элементарного мышьяка.

Некоторые свойства синтезированных стекол представлены в табл. 1. Следует отметить, что данные настоящей работы вполне удовлетворительно согласуются с литературными данными и данными, полученными ранее (табл. 1).

В разрезах AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag удалось достаточно легко получить однородные стекла с концентрацией серебра от нуля до 25 и 30 ат. % без кристаллических включений, что отчасти не соответствует данным [3] и рис. 1.

Из табл. 1 видно, что плотность стекол системы As–Se–Ag повышается с увеличением содержания серебра и мало зависит от соотношения мышьяка и селена, что определяется близкими значениями их относительных атомных масс.

Характер изменения величин микротвердости и T_g при увеличении содержания серебра зависит и от соотношения мышьяка–селен и от положения в области стеклообразования. Так, у стекол разреза AsSe_{1,5}–Ag при введении первых добавок серебра наблюдается последовательное понижение микротвердости, а значения T_g , после незна-

чительного уменьшения, при содержании серебра от 5 до 25 мол. % практически не изменяются.

До середины семидесятых годов прошлого века считалось, что все халькогенидные стекла являются полупроводниками *p*-типа и только к восьмидесятым годам появились первые работы, свидетельствующие о наличии ионной проводимости в отдельных серебросодержащих составах некоторых халькогенидных систем, в том числе и в системе As–Se–Ag [3].

В рамках настоящей работы при помощи весовой модификации метода Гитторфа – методики Тубандта – получены концентрационные зависимости чисел переноса ионов Ag^+ . Для этого применялась специально разработанная фторопластовая ячейка с ртутными электродами. Значения чисел переноса определялись из отношения массы выделившегося на катоде серебра после пропускания через образец известного количества электричества и количества, теоретически рассчитанного по закону Фарадея. Следует отметить, что использование подобного подхода возможно только в том случае, когда массоперенос носителей электричества при электролизе направлен только в одну сторону. Именно это наблюдается в нашем случае: электричество переносится ионами серебра и электронами, анионной проводимости в исследованных стеклах нет.

Появление и последующее увеличение ионной составляющей проводимости в исследованных стеклах хорошо согласуется с данными по электропроводности (собственными и литературными) и удовлетворительно объясняется в рамках модели микронеоднородного строения стекла Мюллера [5]. В этом случае полярным и ионогенным фрагментом структуры является исключительно с.х.е. вида $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$ (все исследованные составы лежат в поле кристаллизации тройного соединения AgAsSe_2 [3]), которые сливаются друг с другом в сплошную способствующую миграции ионов Ag^+ сетку при концентрациях серебра ~ 5 ат. % серебра. Все остальные возможные с.х.е., существующие в этой системе (As_2Se_3 , AsSe и $\text{AsAs}_{3/3}$) являются неполярными и блокирующими миграцию этих ионов.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости электрических параметров, чисел переноса ионов Ag^+ и степени блокирования миграции ионов Ag^+ (γ) для стекол разрезов $\text{AsSe}_{1.5}\text{–Ag}$ (2), (1) – данные [3] и AsSe–Ag (3). Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными [3, 4].

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что с увеличением содержания серебра электрическая проводимость стекол возрастает достаточно плавно (при соответствующем снижении E_G), в то время как вблизи составов с 4.5–5.0 ат. % серебра наблюдается резкое изменение наклона концентрационной зависимости степени блокирования γ . Это происходит из-за фактического нарушения блокады миграции ионов Ag^+ : именно при этой концентрации между двумя полярными с.х.е. $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$ перестает помещаться с.х.е. неполярная (As_2Se_3 , AsSe). При этом полярные фрагменты структуры сливаются в сплошную подрешетку, которая пронизывает весь объем стекла и способствует как диссоциации полярных с.х.е., так и последующей миграции ионов серебра в среде ими образованной. Именно в этой области концентраций преимущественно электронная проводимость стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}(\text{AsSe})\text{–Ag}$ с низким содержанием серебра сменяется преимущественно ионной, в этой области концентраций значение чисел переноса ионов серебра t_{Ag^+} начинают превышать значение 0.5. Дальнейший рост электрической проводимости стекол при более высоких концентрациях серебра обуславливается плавным увеличением количества носителей – ионов Ag^+ .

Значения же предэкспоненциального множителя ($\lg \sigma_0$) практически для всех составов по величине приближается к теоретическому значению, характерному для сте-

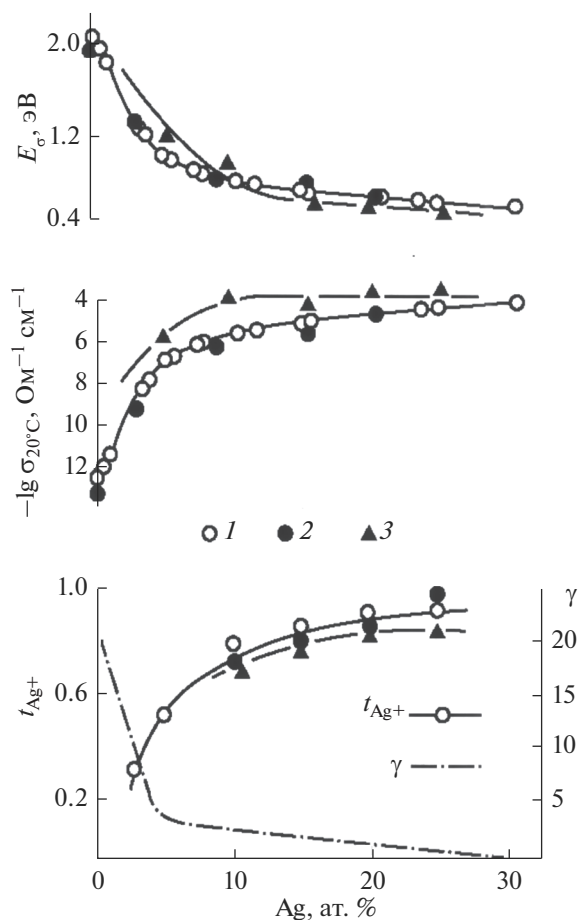


Рис. 2. Концентрационные зависимости электропроводности ($\lg\sigma$), чисел переноса ионов серебра (t_{Ag^+}) и степени блокирования процесса ионной миграции (γ) для стекол разрезов $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$. 1, 2 – данные [3] и AsSe-Ag 3.

кол с ионной проводимостью (табл. 2), что свидетельствует в пользу отсутствия каких-либо серьезных затруднений при ионной миграции.

Анализ справочных данных по электропроводности стекол различных классов свидетельствует в пользу того, что электропроводность халькогенидных стекол заметно превышает электропроводность стекол оксидных (правда, во многих случаях без учета природы проводимости – электронной, ионной или смешанной). Это справедливо и для халькогенидных стекол со смешанным электронно-ионным и чисто ионным характером проводимости.

В этой связи представляло интерес оценить долю стерических затруднений, которые испытывают ионы в процессе миграции в объеме халькогенидных стекол и сравнить с аналогичными характеристиками для стекол оксидных.

Для оценки стерических затруднений при миграции ионов Ag^+ , через упругие модули, H_V и T_g рассчитаны объемы флуктуационных микропустот (V_h), по следующему выражению [2]:

Таблица 2. Электрические свойства стекол разрезов AsSe–Ag и AsSe_{1,5}–Ag. ($-\lg\sigma$ – удельная электропроводность при комнатной температуре, E_{σ} – энергия активации электропроводности, $\lg\sigma_0$ – предэкспоненциальный множитель, t_{Ag+} – числа переноса ионов серебра)

Разрез	x	Ag, ат. %	$-\lg\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$	$E_{\sigma}, \text{ эВ}$	$-\lg\sigma_0$	t_{Ag+}
AsSe–Ag _x	0.12	5.0	5.8	1.15	1.7	–
	0.23	10.0	4.0	0.93	2.2	0.7 ₁
	0.37	15.0	4.1	0.67	2.4	0.7 ₆
	0.50	20.0	3.9	0.63	2.4	0.8 ₀
	0.67	25.0	3.9	0.63	3.0	0.8 ₁
AsSe _{1,5} –Ag _x	0.025	1.0	12.9	1.81	2.4	0.0
	0.086	3.4	11.2	1.77	2.3	0.3 ₅ *
	0.135	5.0	9.7	1.30	2.7	0.5 ₈ *
	0.28	10.0	6.9	0.83	3.3	0.7 ₇
	0.46	15.0	6.4	0.85	3.3	0.8 ₁
	0.63	20.0	5.3	0.80	2.3	0.8 ₅
	0.83	25.0	4.9	0.65	1.7	0.8 ₉
	1.09	30.0	4.2	0.63	1.8	–

* Данные, полученные ранее [4].

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)KT_g}{f_g E},$$

и

$$V_h = \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) \frac{KT_g}{H},$$

где H – микротвердость, а f_g – доля свободного объема.

Величина f_g может быть определена через упругие модули (E, μ) из следующего соотношения:

$$f_g \ln\left(\frac{1}{f_g}\right) = \frac{(1-2\mu)^2}{2(1+\mu)}.$$

В [4] показано, что V_h по величине близки к активационным объемам миграции ионов ($\Delta V^{\#}$) не только для целого ряда оксидных, но и для халькогенидных стекол, обладающих ионной проводимостью.

Активационный объем миграции ($\Delta V^{\#}$) – некий эффективный параметр, включающий в себя не только термодинамические характеристики миграционного процесса, геометрические размеры мигрирующего в твердом теле иона, но и геометрические размеры дефектов структуры, по которым осуществляется эта миграция. Несмотря на то, что анализ миграционных процессов с применением и анализом $\Delta V^{\#}$ теоретически разработан для кристаллов, его с успехом применяли и для целого ряда оксидных стекол. Вероятно, принципиальных возражений такому применению не должно быть, т.к. известно, что ближний порядок для кристалла и стекла соответствующего состава совпадает и поэтому некоторые “кристаллические” воззрения с большой долей вероятности возможно применять и к стеклам.

Таблица 3. Некоторые физико-химические свойства стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$ (где v_l и v_t – скорость распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн; μ – коэффициент Пуассона, E – модуль Юнга, f_g – доля свободного объема, V_h – объемы флуктуационных микропустот, V_{mol} – молярный объем стекла)

Ag, ат. %	$v_l \times 10^{-3}$, м/с	$v_t \times 10^{-3}$, м/с	μ	$E \times 10^{-8}$, Н/М ²	f_g	V_h , Å ³	V_h , см ³ /моль	V_{mol} , см ³ /моль	r_n , Å
5	2.80	1.40	0.330	280	0.008	6.7	4.0	42.6	1.17
10	2.65	1.30	0.334	240	0.006	8.0	4.8	44.2	1.24
15	2.45	1.20	0.338	200	0.007	9.0	5.4	45.5	1.29
20	2.25	1.10	0.347	190	0.008	8.3	5.0	46.7	1.25
25	2.15	1.05	0.350	180	0.008	8.5	5.1	49.0	1.25

Примечание: молярный объем стекла – $V_{\text{mol}} = M/d$ (M – молярная масса стекла, d – плотность), $r_n \approx (V_h)^{1/3}$ – среднее расстояние между частицами.

Как указывалось выше, при анализе стерических затруднений при ионной миграции возможно использовать величины V_h , получить которые значительно проще, чем ΔV^\ddagger . Последние рассчитываются из данных по влиянию высокого гидростатического давления на электропроводность, что требует использования уникального оборудования.

В табл. 3 представлены объемы флуктуационных микропустот для стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$, рассчитанные через упругие модули по данным о распространении продольных и поперечных ультразвуковых волн. Значения аналогичных величин, полученные через значения микротвердости и T_g , практически совпадают.

Видно, что для стекол разреза $\text{AsSe}_{1.5}\text{-Ag}$ объемы флуктуационных микропустот V_h незначительно возрастают с ростом содержания серебра. Учитывая то, что их значения (независимо от содержания серебра) лежат в интервале от 4.0 до 5.0 ± 1.0 см³/моль, ионы Ag^+ ($V_{\text{Ag}^+} = 3.7$ см³/моль) не должны испытывать серьезных стерических затруднений со стороны сетки стекла в процессе миграции. Это справедливо и для стекол разреза AsSe-Ag .

Относительно значений доли свободного объема для халькогенидных стекол, полученных нами, следует отметить, что они приблизительно в 2–3 раза меньше, чем аналогичные значения для оксидных стекол (величины f_g , например, для силикатных стекол лежат в пределах 0.027–0.030).

Разговор о миграционных характеристиках того или иного иона в той или иной стекломатрице нельзя считать законченным, если отсутствуют сведения о коэффициентах диффузии.

Анализ литературы по этой тематике свидетельствует о том, что достаточно продолжительное время во всем мире практически не проводится исследований с применением классического метода с использованием радиоактивных изотопов. Халькогенидные стекла не являются исключением.

Тем не менее, для стекол с чисто ионной проводимостью, коэффициенты диффузии можно рассчитать по уравнению Нернста–Эйнштейна через данные по электрической проводимости (σ) [6]:

$$D = \frac{\sigma k T}{(ze)^2 N}$$

Для униполярных проводников удельная электропроводность (σ) связана с электрической подвижностью (μ) простым соотношением

$$\sigma = Nze\mu.$$

Здесь $N = xN_A/V_{\text{мол}}$ — число ионов в 1 см^3 , x — концентрация ионов-носителей заряда (ат. %), N_A — число Авогадро, $V_{\text{мол}}$ — молярный объем стекла, z — заряд диффундирующего иона, e — элементарный заряд.

В случае миграции одного иона, коэффициент диффузии с его электрической подвижностью и удельной электропроводностью связан также достаточно простым соотношением:

$$\mu = D \frac{ze}{kT}.$$

Следует отметить, что в некоторых работах по исследованию диффузионных процессов в стеклах различных классов, в частности в экспериментах по электродиффузии радиоактивного изотопа ^{22}Na в модельных стеклах состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [7, 8] было установлено, что в случае неупорядоченных систем это уравнение выполняется с точностью до некоторой величины f , которая также называется корреляционным фактором (или фактором Хейвена), а уточненное уравнение имеет вид:

$$\mu = D \frac{ze}{fkT}.$$

Значения f , рассчитанные авторами этих работ из экспериментальных данных по определению электрической подвижности и коэффициента диффузии иона Na^+ , хорошо согласуются с результатами определения f , рассчитанными авторами из данных совместного изучения ионной диффузии и электропроводности этих стекол по уравнению

$$\sigma = \frac{N(ze)^2 D}{fkT}.$$

Величина корреляционного фактора f имеет строгое теоретическое обоснование для кристаллов, зависит от типа (геометрии) кристаллической решетки и механизма диффузии. Механическое перенесение смысла этой величины на стекла, у которых отсутствует дальний порядок, вызывает ряд вопросов, но тем не менее, в [6] для твердых стекол предлагается четыре основных механизма объемной диффузии, в зависимости от величины f : механизм прямого обмена атомов; междоузельный механизм, при котором диффундирующая частица, преодолевая потенциальный барьер, переходит из одного междоузлия в другое; эстафетный механизм, при котором диффундирующая частица из междоузлия переходит в узел, занятый другим ионом, но при условии, что этот последний перейдет в другое междоузлие; и вакансионный механизм, при котором диффундирующий ион преодолевает потенциальный барьер и попадает в вакантный узел.

В первых двух случаях все направления перемещения равновероятны и корреляционные эффекты отсутствуют. При вакансионном же механизме вероятность того, что после скачка интересующего нас иона в соседнюю вакансию, он совершит обратный скачок, превышает вероятность скачков в других направлениях; при эстафетном же механизме направление i -го скачка равновероятно во всех направлениях, но $(i + 1)$ -й его скачок коррелирован с направлением i -го скачка.

Величина корреляционного фактора при вакансионном механизме лежит в пределах 0.5–0.6, а при эстафетном механизме f может принимать различные значения.

Отсутствие дальнего порядка в стеклах не позволяет теоретически рассчитать величину f для ионной диффузии в них, однако его можно определить по представленным выше уравнениям, так как электропроводность в ион-проводящих стеклах, по сути, есть вынужденная диффузия, правда, под воздействием электрического поля, что принципиального значения не имеет.

Совместное изучение ионной диффузии и электропроводности оксидных стекол в широком интервале концентраций щелочных оксидов показало, что величина f мало зависит от природы щелочного катиона, от типа стеклообразующего оксида и присутствия самых разных оксидов-модификаторов. Для стекол, находящихся в твердом состоянии, f , как правило, очень незначительно изменяется с температурой и имеет значение 0.5 ± 0.2 . С повышением температуры в случае оксидных стекол, f возрастает и при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ достигает значения равного единице¹. Иными словами, как правило, по крайней мере два параметра уравнения Нернста–Эйнштейна экспериментально определяются со значительными затруднениями (или не определяются вовсе), но тем не менее использование этого уравнения для расчета коэффициентов ионной диффузии в случае миграции одного иона в стеклах вполне приемлемо.

Для стекол разрезов AsSe–Ag и $\text{AsSe}_{1.5}\text{–Ag}$, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью, мы поступили следующим образом: постарались выделить чисто ионную составляющую проводимости и использовали эти данные для расчета коэффициентов диффузии ионов Ag^+ по уравнению Нернста–Эйнштейна.

Для этого использовался “сэндвич”, состоящий из двух стекол: одно – исследуемое, а второе стекло имеет состав AgAsS_2 и обладает 100% ионной проводимостью по ионам Ag^+ [4]. Изначально для каждого конкретного образца обоих стекол определялась электрическая проводимость (на постоянном токе, с использованием амальгамных электродов). Далее составлялся “сэндвич”, причем так, что стекло AgAsS_2 выступало в качестве анода, после чего определялась его суммарная проводимость. Считается, что при этом электронная составляющая проводимости исследуемого стекла подавляется, а проводимость его осуществляется исключительно за счет миграции ионов. Зная общую проводимость исследуемого стекла, проводимость конкретного стекла состава AgAsS_2 и общую проводимость “сэндвича”, можно выделить ионную составляющую проводимости ($\sigma_{\text{экс}}$) интересующего нас состава. Далее, эти значения подставляются в уравнение Нернста–Эйнштейна и производится расчет коэффициентов диффузии ($D_{\text{экс}}$) (табл. 4). В таблице также представлены аналогичные параметры, полученные из электрической проводимости и чисел переноса ионов серебра ($\sigma_{\text{теор}}$, $D_{\text{теор}}$).

Видно, что между теоретическими и экспериментальными значениями коэффициентов диффузии наблюдается расхождение, выходящее за пределы погрешности эксперимента. Скорее всего, это обусловлено экспериментальными затруднениями и ошибками в случае неудовлетворительного контакта между двумя твердыми образцами.

Тем не менее, расчетные значения диффузионных параметров (при комнатной температуре) близки к отдельным и немногочисленным литературным значениям [4] (данные в [4] получены при 120°C , значения, соответствующие комнатной температуре получены нами экстраполяцией).

В целом же можно утверждать, что халькогенидные стекла исследованных разрезов обладают высокими диффузионными характеристиками, а механизм миграции иона Ag^+ , с учетом данных по миграции изотопа ^{110}Ag в стекле состава $\text{AsSe}_{1.5}\text{Ag}_{0.625}$ [4] (полученные значения фактора корреляции $f = 0.9 \pm 0.2$), лежат на границе вакансионно-го и междоузельного механизмов [7].

Таким образом, на основании изложенного выше, относительно миграционных характеристик серебряносодержащих халькогенидных стекол, с учетом объема мигрирующего катиона серебра ($V_{\text{Ag}^+} = 3.7 \text{ см}^3/\text{моль}$) и величинами объемов флуктуационных микропустот в этих стеклах, можно сделать вывод, что миграция ионов Ag^+ в их объе-

¹ SciGlass Professional. Vers.7.0. ITC, Inc., 2008.

Таблица 4. Значения электрической проводимости ($-\lg\sigma$), чисел переноса ионов серебра (t_{Ag^+}), рассчитанных и экспериментально полученных значений ионной составляющей проводимости ($\sigma_{\text{теор}}$, $\sigma_{\text{экс}}$) и коэффициентов диффузии ионов серебра ($D_{\text{теор}}$, $D_{\text{экс}}$), N_{Ag^+} – число ионов в 1 см^3 и молярный объем ($V_{\text{мол}}$) для стекол разрезов $\text{AsSe}-\text{Ag}$ и $\text{AsSe}_{1.5}-\text{Ag}$

Ag, ат. %	N_{Ag^+} , п/см ³	$V_{\text{мол}}$, см ³ /моль	$-\lg\sigma$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	t_{Ag^+}	$\sigma_{\text{теор}}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\sigma_{\text{экс}}$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$D_{\text{теор}}$, см ² /с	$D_{\text{экс}}$, см ² /с
AsSe – Ag								
5.0	1.80×10^{21}	16.77	5.8	–	–	–	–	–
10.0	3.71×10^{21}	16.23	4.0	0.7 ₁	7.10×10^{-5}	–	1.56×10^{-9}	–
15.0	5.71×10^{21}	15.81	4.1	0.7 ₆	6.0×10^{-5}	–	8.63×10^{-10}	–
20.0	7.87×10^{21}	15.31	3.9	0.8 ₀	1.01×10^{-4}	–	1.05×10^{-9}	–
25.0	1.01×10^{22}	14.88	3.9	0.8 ₁	1.02×10^{-4}	–	8.24×10^{-10}	–
AsSe_{1.5} – Ag								
1.0	3.55×10^{20}	16.98	12.9	0.0	–	–	–	–
3.4	1.26×10^{21}	16.25	11.2	0.3 ₅ *	2.21×10^{-12}	–	1.43×10^{-16}	–
5.0	1.90×10^{21}	15.87	9.7	0.5 ₈ *	1.16×10^{-10}	–	4.98×10^{-15}	–
10.0	3.90×10^{21}	15.44	6.9	0.7 ₇	9.69×10^{-8}	–	2.03×10^{-12}	–
15.0	5.96×10^{21}	15.16	6.4	0.8 ₁	3.22×10^{-7}	2.1×10^{-7}	4.42×10^{-12}	2.88×10^{-12}
20.0	8.19×10^{21}	14.71	5.3	0.8 ₅	4.3×10^{-6}	9.9×10^{-7}	4.25×10^{-11}	9.88×10^{-12}
25.0	1.04×10^{22}	14.5	4.9	0.8 ₉	1.12×10^{-5}	–	8.82×10^{-11}	–
30.0	1.27×10^{22}	14.2	4.2	–	–	–	–	–

ме не испытывает серьезных стерических затруднений и скорее приближается к механизму ионной миграции в жидкостях, чем в кристаллах.

Кроме этого, отсутствие серьезных стерических затруднений позволяет частично объяснить более высокую (по сравнению с другими классами стекол) электропроводность халькогенидных стекол, обладающих ионной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стекла системы $\text{As}-\text{Se}-\text{Ag}$ по разрезам $\text{AsSe}-\text{Ag}$ и $\text{AsSe}_{1.5}-\text{Ag}$ обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, величина и основной носитель которой меняются в зависимости от содержания серебра. При концентрации серебра свыше 5 ат. % происходит смена основного носителя тока: преимущественно электронная проводимость сменяется на преимущественно ионную.

В халькогенидных стеклах активационные объемы миграции ионов серебра близки по величине к объемам флуктуационных микропустот. Величины объемов микропустот в исследованных стоеклах заметно превышают объем мигрирующего иона Ag^+ , что позволяет сделать вывод об отсутствии серьезных стерических затруднений при их миграции, что частично объясняет высокие миграционные характеристики иона серебра в стеклах разрезов $\text{AsSe}-\text{Ag}$ и $\text{AsSe}_{1.5}-\text{Ag}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук № МК-2869.2021.1.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Поволоцкий А.В.* Процессы, обусловленные лазерно-индуцированным возбуждением электронов и их миграцией в системах с дискретным и зонным энергетическим спектром // Автореф. дисс. ... докт. физ.-мат. наук, СПб, 2017. 35 с.
2. *Vochagina E.V., Klinkov V.A., Markov V.A., Polyakova V.V., Sokolov I.A.* The nature of dc conductivity and structural features of glasses of the Ag–As–Se system as materials for photonics and integral optics // *Mater. Phys. Mech.* 2021. V. 47. P. 344–358.
3. *Борисова З.У.* Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л. 1983. 344 с.
4. *Соколов И.А.* Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости. СПб. Изд-во Политехн. ун-та. 2010. 392 с.
5. *Murin I.V., Pronkin A.A., Sokolov I.A.* Development of the R.L. Muller Model of the Microheterogeneous Structure of Glass and Its Application for Various Glass Types // *Glass Physics and Chemistry*, 2015, V. 41. № 1. pp. 35–41.
6. *Жабров В.А.* Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. СПб. 1998. 188 с.
7. *Engel J.R., Tomozawa M.* Nernst – Einstein relation in sodium silicate glass // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1975. V. 58. № 5/6. P. 183–185.
8. *Heinemann J., Frischat G.H.* The sodium transport mechanism in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass determined by Chemla experiment // *Phys. Chem. Glasses* 1993. V. 34. № 6. P. 255–260.

СТРУКТУРА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ: МОДЕЛИ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2022 г. А. А. Осипов¹, *, Л. М. Осипова¹

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

*e-mail: armenakosipov32@gmail.com

Поступила в редакцию 02.06.22 г.

После доработки 11.07.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

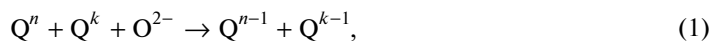
Работа посвящена анализу двух структурных моделей строения натриевоборосиликатных стекол (модель Делла и термодинамическая модель), существенно различающихся по своим основополагающим принципам. Там, где это было возможно, выполнено сопоставление предсказаний моделей относительно особенностей строения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на масштабах ближнего (распределение базовых структурных единиц) и среднего (содержание надструктурных группировок как функции состава стекла) с экспериментальными данными. Проведенный анализ дает представление об информативности обеих моделей и их корректности в предсказательной части.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, модель Делла, термодинамическая модель, базовые структурные единицы, надструктурные группировки

DOI: 10.31857/S0132665122600406

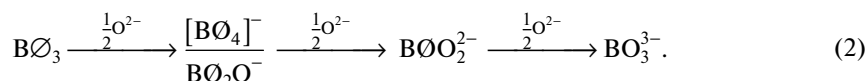
ВВЕДЕНИЕ

Изучение строения и свойств боросиликатных стекол имеет многолетнюю историю. Интерес к этим стеклам обусловлен, с одной стороны, их широким практическим использованием и высоким потенциалом дальнейшего расширения области их применения в различных отраслях промышленности, а с другой стороны, сложностью строения, которая во многом определяется наличием в составе стекла двух стеклообразующих оксидов, SiO_2 и B_2O_3 , катионы каждого из которых образуют свои собственные структурные единицы. Силикатными структурными единицами, как известно, являются тетраэдры SiO_4 , различающиеся числом мостиковых атомов кислорода. В литературе эти тетраэдры также известны как Q^n единицы, где n – число мостиковых атомов кислорода, принадлежащих данному тетраэдру. Поскольку n может принимать значения от 4 (полностью полимеризованные структурные единицы Q^4) до 0 (полностью деполимеризованные Q^0 единицы), всего выделяются пять типов силикатных тетраэдров, а модификация локальной структуры силикатной сетки при взаимодействии с оксидом-модификатором в общем случае может быть представлена в виде следующей реакции:



где O^{2-} — дополнительный кислород, вносимый в систему в форме модифицирующих оксидов. Эта реакция подразумевает, что результатом такого взаимодействия является разрыв мостиковой связи между двумя структурными единицами и образование двух концевых (немостиковых) атомов кислорода.

Что касается боратных структурных групп, здесь, как и в предыдущем случае принято различать пять базовых единиц: симметричный треугольник BO_3 (O — мостиковый атом кислорода), в котором все три атома кислорода являются мостиковыми, тетраэдр $[BO_4]^-$, где все 4 атома кислорода так же являются мостиковыми и еще три тригональные боратные единицы, отличающиеся числом мостиковых атомов кислорода — метаборатный треугольник BO_2O^- , пироборатная единица BO_2^{2-} и полностью деполимеризованный ортоборатный анион BO_3^{3-} . Модификация бор-кислородного каркаса отличается от той, которая характерна для кремний-кислородной сетки и связано это с тем, что координационное число атомов бора по кислороду может меняться при добавлении типичного оксида-модификатора к B_2O_3 . Например, в бинарных щелочнороборатных системах такая последовательность может быть выражена следующим образом:



Следует пояснить, что хотя в последовательности (2) указана возможность преобразования симметричных треугольников BO_3 как в тетраэдры $[BO_4]^-$, так и в асимметричные метаборатные единицы BO_2O^- , по факту, при добавках оксида-модификатора до, приблизительно, 25–30 мол. % имеет место, главным образом, трансформация симметричных треугольников в тетраэдры BO_4 , а появление в структуре стекла тригональных боратных единиц с различным числом немостиковых атомов кислорода начинается только при более высоких концентрациях модифицирующего оксида.

Другой специфической структурной особенностью строения боратных стекол является присутствие в них, так называемых надструктурных группировок, которые состоят из определенного числа строго ориентированных относительно друг друга базовых структурных единиц [1, 2]. Примерами таких надструктурных единиц являются бороксольные $B_3O_3O_3$ кольца, триборатные $B_3O_3O_4^-$ кольца, пентаборатные $B_5O_6O_4^-$ и диборатные $B_4O_5O_4^{2-}$ группы, метаборатный $B_3O_6^{3-}$ кольцевой анион и т.д. Логично ожидать, что такие группировки могут присутствовать и в боросиликатном стекле, и их концентрация должна быть высока в стеклах с низким содержанием SiO_2 . Кроме того, образование мостиковых кислородных связей между боратными и силикатными структурными единицами приводит к тому, что помимо надструктурных группировок, типичных для чисто боратных систем, в боросиликатных стеклах могут образовываться еще и смешанные кольцевые группировки, такие как данбуритовые или ридмерджеритовые кольца. Оба типа колец, данбуритовое или ридмерджеритовое, состоят из четырех тетраэдрически координированных структурных единиц, только в первом случае кольцо образуется из двух тетраэдров SiO_4 и двух тетраэдров $[BO_4]^-$, а во втором, в состав кольца входят три SiO_4 тетраэдра и один боратный тетраэдр.

Таким образом, описание строения боросиликатных стекол требует, в самом общем случае, идентификации 10 типов структурных единиц (5 силикатных и 5 боратных) и определения их концентраций как функции состава стекла и/или внешних параметров (например, давления или температуры), а также типа и концентраций более крупных надструктурных группировок (включая смешанные кольца), которые могут образовываться в стекле. Очевидно, что изменения концентрации силикатных или борат-

ных структурных единиц и закономерности формирования в структуре стекла надструктурных группировок, определяются распределением модифицирующего оксида между силикатной и боратной составляющими сетки боросиликатного стекла и соответствующими механизмами их модификации.

Значительные усилия были направлены на изучение этих вопросов, в частности на исследование строения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Логическим обобщением таких работ стала разработка ряда структурных моделей, существенно отличающихся по своим основополагающим принципам. Целью данной работы было проведения анализа двух известных моделей на предмет объема предоставляемой ими информации, а так же их корректности в предсказательной части.

МОДЕЛЬ ДЕЛЛА

Исторически, одной из первых моделей строения натриевоборосиликатных стекол является полуэмперическая модель Делла [3, 4], в основе которой лежит совокупность экспериментальных данных о модификации боратной составляющей сетки натриевоборосиликатного стекла, накопленных к концу 70-х и началу 80-х гг. прошлого века. В этой модели составы стекол выражаются через отношения концентраций оксидов, $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ и $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$, а каждый разрез с постоянной величиной параметра K разбивается на четыре диапазона в зависимости от того, какое значение имеет параметр R . Таким образом, для расчетов концентраций боратных структурных единиц используется свой, специфический для каждого диапазона набор уравнений (см. табл. 1). Имеет смысл подчеркнуть, что результатом таких расчетов является локальное распределение боратных структурных единиц, то есть концентрации боратных единиц рассчитываются по отношению к общему количеству атомов бора в системе, а не по отношению к количеству всех сеткообразующих катионов.

На рис. 1 показаны результаты вычисления концентраций боратных структурных единиц, N_4 ($[\text{B}\text{O}_4]^-$), N_{3s} (BO_3), N_{3a} ($\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) и N_{3p} (BO_2^{2-}), для 7 разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 . Согласно модели, в первом диапазоне весь оксид натрия взаимодействует только с боратной составляющей сетки боросиликатного стекла и единственным результатом такого взаимодействия является преобразование симметричных боратных треугольников в боратные тетраэдры. Поэтому, вне зависимости от величины параметра K , увеличение доли боратных тетраэдров описывается одной и той же прямой линией. Это же справедливо и для доли симметричных треугольников, поскольку никаких других боратных структурных единиц в этом диапазоне не образуется, то есть концентрация метаборатных $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ треугольников и пироборатных BO_2^{2-} единиц здесь равна нулю. С ростом значения параметра K (с увеличением концентрации SiO_2 в системе) ширина первого диапазона увеличивается и увеличивается максимально возможная, для данного K , концентрация боратных тетраэдров.

На втором участке никаких изменений в концентрациях боратных структурных единиц не происходит. Здесь считается, что весь оксид-модификатор взаимодействует только с силикатной составляющей боросиликатного стекла. В третьем и четвертом диапазонах модель предполагает пропорциональное распределение модифицирующего оксида между силикатными и боратными структурными единицами, причем в каждом разрезе с постоянной величиной K уменьшение доли боратных тетраэдров описывается одним и тем же выражением (см. табл. 1). Поэтому на зависимости концентрации боратных тетраэдров от величины параметра R мы не можем визуальным образом выделить границу между третьим и четвертым диапазонами. Что касается концентрации симметричных треугольников BO_3 , их доля в локальном распределении монотонно уменьшается до нуля в третьем диапазоне и в четвертом диапазоне, согласно модели Делла, симметричные боратные треугольники отсутствуют в структуре боросиликат-

Таблица 1. Математический формализм модели Делла

Диапазон			
I	II	III	IV
$0 \leq R \leq R_{\max}$	$R_{\max} \leq R \leq R_{d1}$	$R_{d1} \leq R \leq R_{d2}$	$R_{d2} \leq R \leq R_{d3}$
$N_4 = R$ $N_{3s} = 1 - R$ $N_{3a} = 0$ $N_p = 0$	$N_4 = R_{\max}$ $N_{3s} = 1 - R_{\max}$ $N_{3a} = 0$ $N_{3p} = 0$	$N_4 = (8 + K) \left(\frac{1}{12} - \frac{R}{24 + 12K} \right)$ $N_{3s} = \left(1 - \frac{1}{8}K \right) \left(\frac{3}{4} - \frac{R}{2 + K} \right)$ $N_{3a} = \frac{1}{3}(R - R_{d1}) \left(\frac{2 - \frac{1}{2}K}{2 + K} \right)$ $N_p = \frac{1}{2}(R - R_{d1}) \left(\frac{2 - \frac{1}{2}K}{2 + K} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{KR}{8 + 4K} - \frac{K}{16} \right)$	$N_4 = (8 + K) \left(\frac{1}{12} - \frac{R}{24 + 12K} \right)$ $N_{3s} = 0$ $N_{3a} = \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{6}K \right) \left(1 - \frac{R}{2 + K} \right)$ $N_p = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{8}K \right) + (R - R_{d2}) \left(\frac{2 - \frac{1}{2}K}{2 + K} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{5KR}{8 + 4K} - \frac{5K}{16} \right)$
Граничные значения параметра R			
$R_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{16}K, \quad R_{d1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}K, \quad R_{d2} = \frac{3}{2} + \frac{3}{4}K, \quad R_{d3} = 2 + K$			

ных стекол. Концентрация метаборатных асимметричных треугольников $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ в третьем диапазоне растет и достигает своего максимального значения при $R = R_{d2}$, а в четвертом, наоборот – уменьшается до нуля. Что касается пироборатных BO_2^{2-} единиц, их концентрация увеличивается как в третьем, так и в четвертом диапазонах. Можно отметить, что приращение доли пироборатных единиц в третьем диапазоне, несколько меньше, чем в четвертом. С ростом значения K эта разница в величинах приращения постепенно уменьшается.

Таким образом, согласно модели Делла, преобразования локальной структуры боратной составляющей неупорядоченной сетки боросиликатного стекла в разных диапазонах определяется различными механизмами. А именно, в диапазоне I модификация структуры на уровне базовых структурных единиц описывается единственно реакцией



Как отмечалось выше, в диапазоне II из всего многообразия базовых боратных структурных единиц в стекле присутствуют только полностью полимеризованные симметричные треугольники BO_3 и тетраэдры $[\text{B}\text{O}_4]^-$, тогда как концентрации прочих боратных единиц равны нулю. Более того, в пределах второго диапазона не происходит никаких изменений в распределении боратных единиц.

В диапазоне III модель предсказывает увеличение доли мета- ($\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) и пироборатных (BO_2^{2-}) единиц на фоне уменьшения доли симметричных треугольников и боратных тетраэдров. Доля метаборатных асимметричных треугольников в конце этого диапазона достигает своего максимального значения во всех разрезах с фиксированным

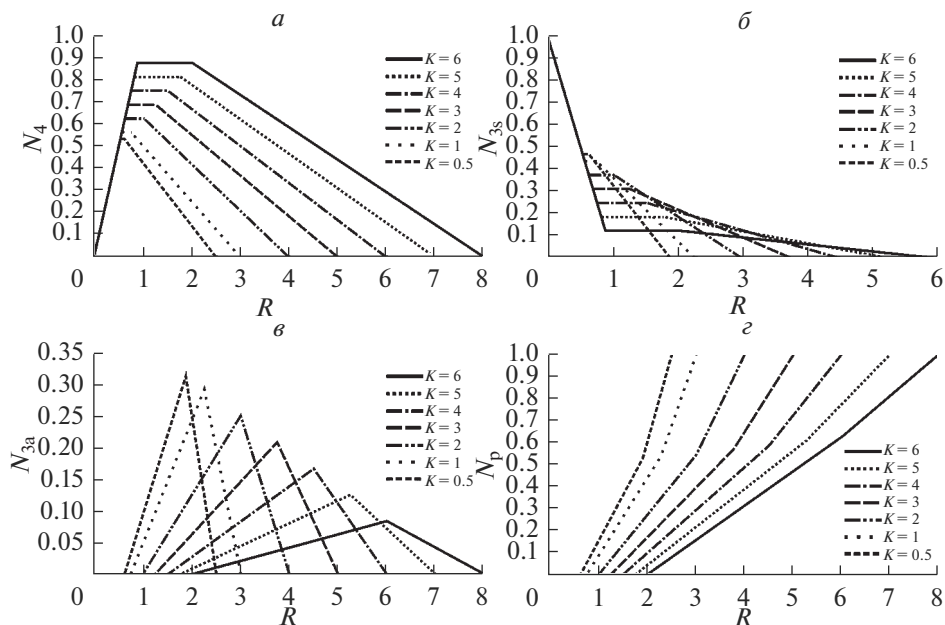


Рис. 1. Концентрации боратных структурных единиц (локальное распределение) в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 (модель Делла). Концентрации $[\text{B}\text{O}_4]^-$, BO_3 , $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ и $\text{B}\text{O}\text{O}_2^{2-}$ единиц обозначены как N_4 , N_{3s} , N_{3a} и N_p соответственно.

параметром K , а доля симметричных треугольников становится равной нулю. Очевидно, что здесь модификация локальной структуры может быть выражена в виде двух одновременно протекающих реакций:



Наконец, в диапазоне IV модель предсказывает уменьшение концентрации метаборатных единиц от максимального значения до нуля. До нуля уменьшается и доля тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$, тогда как концентрация пироборатных $\text{B}\text{O}\text{O}_2^{2-}$ продолжает расти. Отсюда следует, что реакция (5) справедлива и для описания структурных преобразований в последнем (четвертом) диапазоне. Однако реакция (5) не обеспечивает полного представления о модификации локальной структуры в четвертом диапазоне, так как не дает представления об уменьшении доли метаборатных треугольников на фоне роста концентрации $\text{B}\text{O}\text{O}_2^{2-}$ единиц. Следовательно, для описания механизмов структурных преобразований в последнем диапазоне необходимо использовать еще одну реакцию с участием метаборатных треугольников:



Рассмотрение локального распределения, неважно, только боратного или только силикатного (в данном случае только боратного), не очень удобно для получения наглядного представления о модификации локальной структуры стекла с двумя сеткооб-

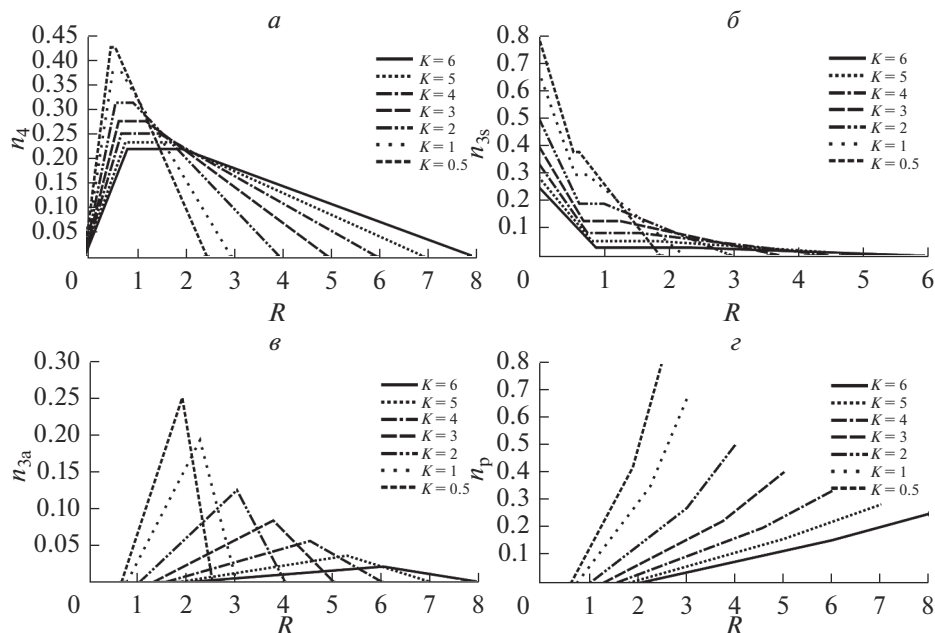


Рис. 2. Концентрации боратных структурных единиц (общее распределение) в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 (модель Делла). Концентрации $[\text{BO}_4]^-$, BO_3 , BO_2O^- и BOO_2^{2-} единиц обозначены как n_4 , n_{3s} , n_{3a} и n_p соответственно.

разующими катионами. Для этих целей намного удобней и наглядней использовать общее распределение структурных единиц – в данном случае, долю боратных структурных единиц, рассчитанную по отношению к общему количеству сеткообразующих катионов в системе. Имея в своем распоряжении состав стекла и выражения, описывающие локальное распределение боратных единиц, довольно легко перейти от локального распределения к общему. Зависимости концентраций боратных структурных единиц от состава стекла (n_4 ($[\text{BO}_4]^-$), n_{3s} (BO_3), n_{3a} (BO_2O^-) и n_p (BOO_2^{2-})), пересчитанные с учетом валового содержания оксида бора в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, показаны на рис. 2. Видно, что в общем распределении максимально возможные значения концентраций разного типа базовых боратных групп постепенно уменьшаются с ростом значения параметра K . Это вполне логично, поскольку с ростом K содержание оксида бора в системе уменьшается и, следовательно, уменьшается собственно суммарная концентрация всевозможных боратных единиц.

В пределах изменений состава стекла, для которых модель Делла была разработана, получаем, что максимальная концентрация боратных тетраэдров будет изменяться от 0.5, для бинарного натриевоборатного стекла состава $0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$, до 0.2 в боросиликатном стекле с $K = 8$. Максимальная концентрация симметричных треугольников для тех же предельных значений K будет меняться от 1 (стеклообразный B_2O_3) до 0.15. Доля метаборатных треугольников будет меняться от 0.33 (бинарное стекло) до 0 (в разрезе с $K = 8$ модель не предполагает существования таких структурных единиц при любом R) и, наконец, максимальная концентрация пироборатных единиц будет

изменяться от 1, в бинарном натриевообратном стекле, до 20% в боросиликатном стекле с предельно высоким значением K .

Очевидно, что знание распределения только боратных структурных единиц в боросиликатном стекле не дает полного представления о его строении. Необходимо знать еще и распределение силикатных структурных единиц. Модель Делла в явном виде, то есть в том виде, в котором она представлена в табл. 1, такой информации не дает. Исключение составляет первый диапазон, где, согласно модели, модификация силикатных структурных единиц полностью отсутствует, а значит в этом диапазоне в стекле присутствуют только полностью полимеризованные Q^4 единицы. Тем не менее, зная распределение боратных структурных единиц, можно получить необходимую информацию и о распределении силикатных структурных единиц. Для этого удобно воспользоваться понятием среднего заряда структурной единицы. В случае системы с одновалентными катионами-модификаторами, эта величина будет численно равна отношению количества модифицирующих катионов к общему количеству сеткообразующих катионов:

$$\bar{q} = \frac{2[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{SiO}_2] + 2[\text{B}_2\text{O}_3]}, \quad (7)$$

или

$$\bar{q} = \frac{2R}{2 + K}, \quad (8)$$

если подставить в уравнение (7) концентрации оксидов, выраженные в параметрах R и K :

$$[\text{Na}_2\text{O}] = \frac{R}{R + K + 1}, \quad (9)$$

$$[\text{B}_2\text{O}_3] = \frac{1}{R + K + 1}, \quad (10)$$

$$[\text{SiO}_2] = \frac{K}{R + K + 1}. \quad (11)$$

С другой стороны, средний заряд структурной единицы может быть выражен через концентрации структурных единиц:

$$\bar{q} = \frac{2}{2 + K}(N_4 + N_{3a} + 2N_p) + \frac{K}{2 + K}(N_{Q^3} + 2N_{Q^2} + 3N_{Q^1} + 4N_{Q^0}). \quad (12)$$

В выражении (12) N – это концентрация соответствующего типа боратных или силикатных единиц (нижний индекс указывает на тип структурной единицы) в соответствующих локальных распределениях. Поскольку, сумма известна (определяется составом стекла, см. уравнение (8)), первое слагаемое также известно, не представляет трудностей выразить средний заряд силикатных структурных единиц через концентрации боратных базовых групп и состав стекла (параметры R и K):

$$N_{Q^3} + 2N_{Q^2} + 3N_{Q^1} + 4N_{Q^0} = \frac{2R}{K} - \frac{2}{K}(N_4 + N_{3a} + 2N_p). \quad (13)$$

С другой стороны, средний заряд силикатных структурных единиц, как известно, численно равен среднему числу немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния. В бинарных щелочносиликатных системах среднее число немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния равно:

$$\frac{\overline{\text{HMK}}}{\text{Si}} = \frac{2x}{1 - x}, \quad (14)$$

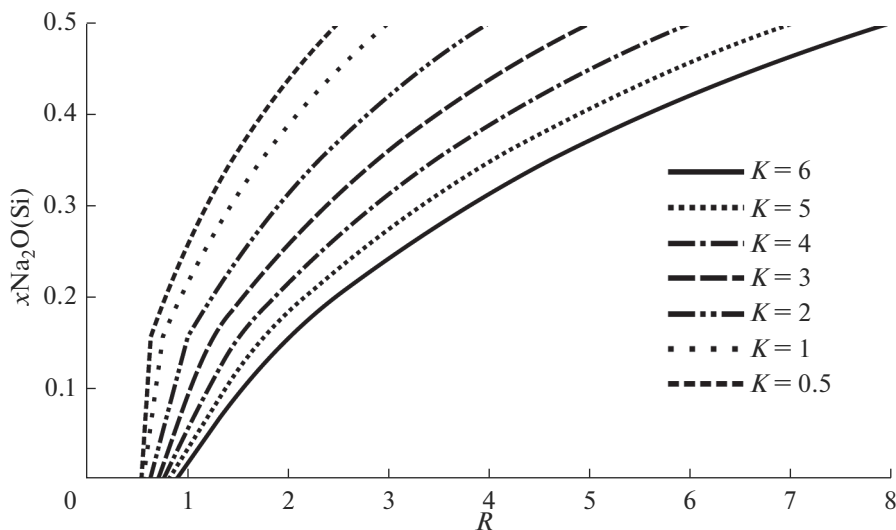


Рис. 3. Доля щелочного оксида, расходуемая на модификацию силикатной составляющей неупорядоченной сетки боросиликатного стекла для разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 .

где x – концентрация оксида-модификатора, выраженная в мольных долях. Приравняв правые части уравнений (13) и (14) и решая полученное равенство относительно x , получим ту часть модифицирующего оксида, которая расходуется на модификацию силикатной составляющей боросиликатного стекла:

$$x = \frac{R - (N_4 + N_{3a} + 2N_p)}{K + R - (N_4 + N_{3a} + 2N_p)}. \quad (15)$$

Результаты расчетов доли оксида-модификатора, взаимодействующего только с силикатными структурными единицами, показаны на рис. 3. Видно, что в любом разрезе с заданным значением K , максимальная концентрация щелочного оксида, расходуемого на модификацию силикатной подсетки, составляет 50%, т.е. локальное Q^n распределение меняется от $N_{Q4} = 1$ (соответствует первому диапазону модели Делла, где модификация силикатных структурных единиц отсутствует) до распределения, соответствующего стеклу состава метасиликата ($0.5Na_2O \cdot 0.5SiO_2$).

Получить концентрации силикатных структурных единиц в локальном представлении можно разными способами. Можно рассчитать локальное распределение для бинарной натриевосиликатной системы используя константы k_3 и k_2 реакций диспропорционирования,



которые определяют равновесные концентрации в бинарных натриевосиликатных стеклах, состав которых изменяется от чистого SiO_2 ($x = 0$) до метасиликата натрия ($x = 0.5$), решая следующую систему уравнений:

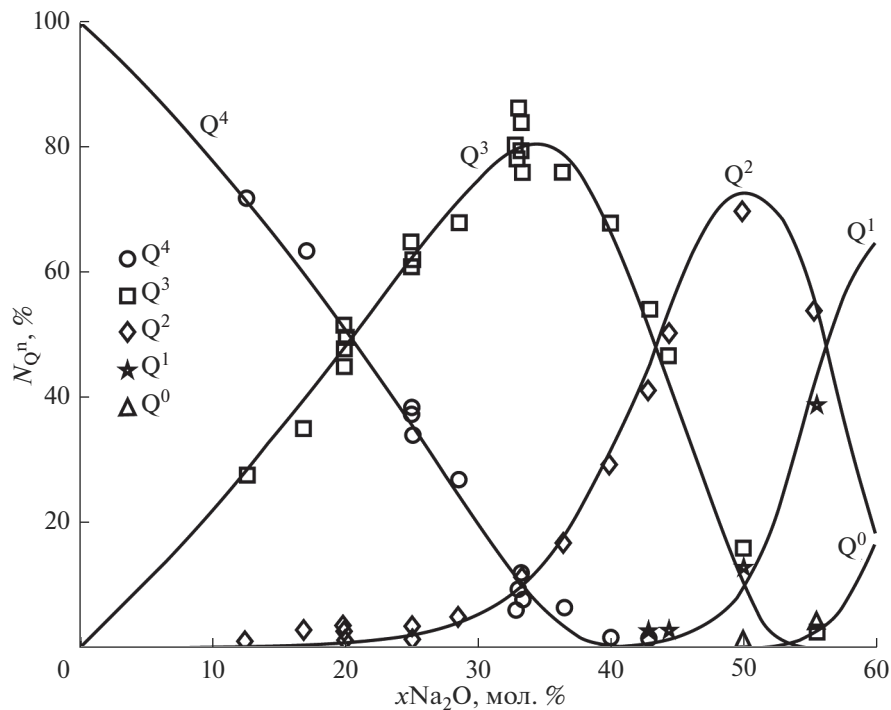


Рис. 4. Результаты моделирования (линии) Q^n распределения в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Символы – экспериментальные данные [5, 8–13].

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{Q^4} + N_{Q^3} + N_{Q^2} + N_{Q^1} = 1 \\ N_{Q^3} + 2N_{Q^2} + 3N_{Q^1} = \frac{2x}{1-x} \\ k_3 = \frac{N_{Q^4}N_{Q^2}}{N_{Q^3}^2} \\ k_2 = \frac{N_{Q^3}N_{Q^1}}{N_{Q^2}^2} \end{array} \right. \quad (18)$$

Например, согласно данным ^{29}Si ЯМР [5], $k_3 = 0.02$ ($2Q^3 \rightleftharpoons Q^4 + Q^2$) и $k_2 = 0.06$ ($2Q^2 \rightleftharpoons Q^3 + Q^1$) для стекол натриевосиликатной системы при комнатной температуре. Однако в данной работе мы использовали другой подход, а именно, воспользовались ранее разработанным трехпараметрическим статистическим алгоритмом моделирования Q^n распределения в бинарных щелочносиликатных системах [6, 7]. Как видно из рис. 4, такой подход обеспечивает достаточно разумное описание имеющихся в литературе экспериментальных данных [5, 8–13] (показаны на рисунке символами) о локальной структуре стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интересующем диапазоне составов.

Переход от локального Q^n распределения, характерного для бинарной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, к общему распределению (в пересчете на общее количество силикатных и боратных структурных единиц в боросиликатном стекле) дает следующую картину

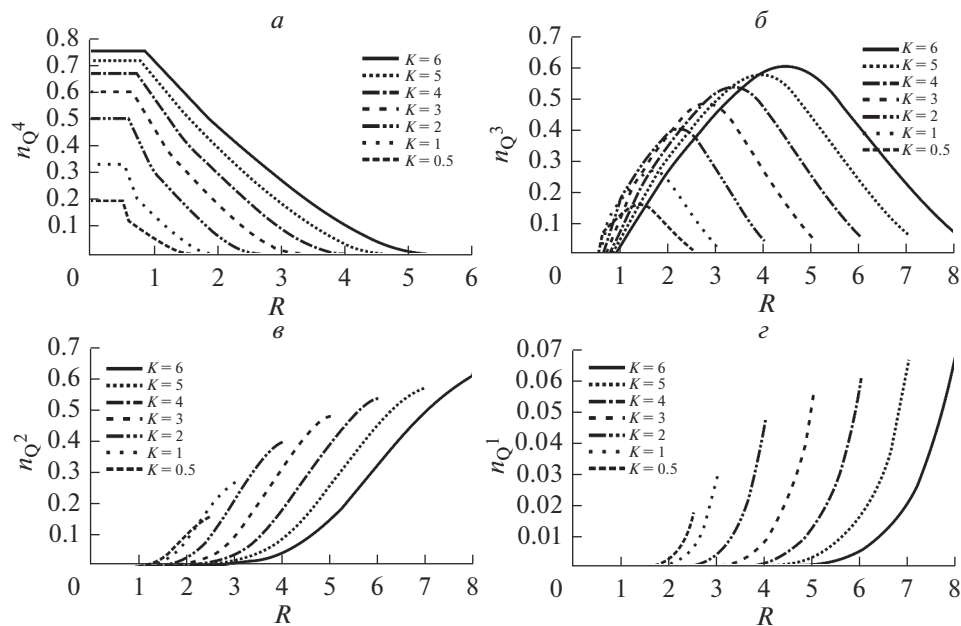


Рис. 5. Концентрации Q^n единиц в натриевоборосиликатных стеклах разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 как функции параметра R , рассчитанные по отношению к общему количеству сеткообразующих катионов в системе.

(рис. 5) изменения концентрации разного типа силикатных структурных единиц в рассматриваемых стеклах. Как видно из рис. 5, с ростом K максимальные значения концентраций Q^n единиц растут, что вполне логично, так как увеличивается концентрация оксида кремния и, следовательно, растет количество силикатных структурных единиц. Из четырех Q^n единиц, которые могут образовываться в системе ($n = 4, 3, 2$ и 1), только Q^3 единицы демонстрируют немонотонный характер изменения, тогда как концентрация Q^4 единиц систематически уменьшается, а концентрации Q^2 и Q^1 единиц систематически возрастают при увеличении R в пределах каждого сечения с постоянным значением параметра K . Это тоже логично, поскольку в ранее показанном бинарном распределении, только концентрация Q^3 единиц изменялась немонотонно в том диапазоне составов, в котором работает модель Делла. Кроме того, можно отметить, что значение R , при котором концентрация Q^3 единиц достигает своего максимума, зависит от содержания SiO_2 в стекле и систематически смещается в область больших значений при постепенном увеличении значения K .

Объединяя воедино данные о концентрациях боратных и силикатных структурных единиц (рис. 2 и 5), можно получить полное представление о распределении базовых структурных единиц в натриевоборосиликатных стеклах. На рис. 6, в качестве примера, показано два распределения для разрезов с $K = 0.5$ и 2 . Эти распределения в достаточной степени дают представления о предсказаниях модели Делла в части изменения локальной структуры стекла в пределах каждого выбранного разреза с постоянным значением параметра K , а также позволяют увидеть общие закономерности изменения строения стекол при изменении этого параметра. Однако остается открытым вопрос о том, что можно извлечь из модели Делла относительно присутствия или

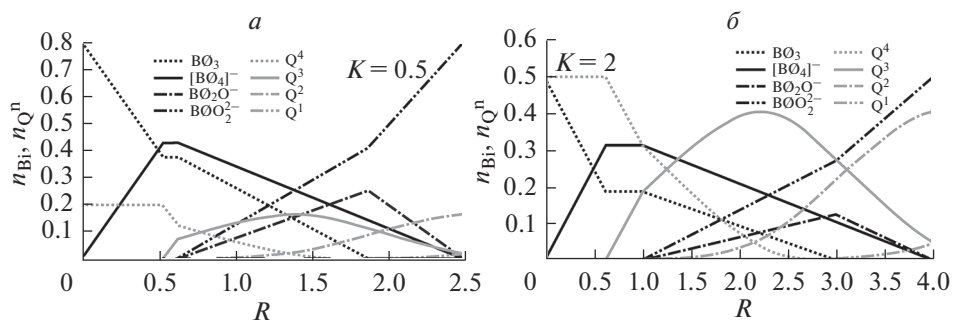


Рис. 6. Примеры распределения базовых структурных единиц в натриевоборосиликатных стеклах – модель Делла.

отсутствия в структуре боросиликатного стекла различного типа боратных или смешанных боросиликатных надструктурных группировок.

Как следует из табл. 1, в явном виде модель не рассматривает этот вопрос. Из самых общих соображений можно предположить, что поскольку смешанные боросиликатные кольца (данбуритовые или ридмерджнеритовые) состоят из боратных тетраэдров и Q^4 единиц, эти кольца будут формироваться в той области составов, где Q^4 единицы и боратные тетраэдры присутствуют одновременно в максимальном количестве, т.е. там, где произведение концентрации этих структурных единиц имеет максимум. Зависимость изменения произведения концентраций Q^4 и $[BO_4]^-$ единиц от состава стекла для ряда выбранных разрезов с постоянной величиной K показана на рис. 7а. Видно, что это произведение сильно зависит от соотношения стеклообразующих оксидов в системе: по мере увеличения величины K от 0.5 максимальное значение произведения быстро увеличивается и в разрезе с $K = 4$ становится максимальным, а затем слегка уменьшается (см. рис. 7б). В пределах каждого конкретного разреза с фиксированной величиной K , с ростом R величина произведения $n_{Q^4}n_4$ довольно быстро растет и, после достижения максимума, постепенно начинает уменьшаться. Можно также отметить, что интервал значений R , в пределах которого произведение $n_{Q^4}n_4$ достигает максимума, является довольно узким: $0.525 \leq R \leq 0.875$, когда K меняется от 0.5 до 6. Положение точек, соответствующих максимальным значениям произведения концентраций полностью полимеризованных боратных и силикатных тетраэдров показано на тройной диаграмме составов. Все они визуальнo укладываются на одну прямую. Согласно ранее сделанному предположению, можно ожидать, что стекла, составы которых лежат вблизи этой прямой, будут характеризоваться повышенным (по отношению к стеклам других составов) содержанием смешанных боросиликатных колец.

Проводить сопоставление предсказаний модели Делла относительно изменения концентрации боратных структурных единиц как функции состава стекла, очевидно, не имеет большого смысла в силу того, что эти данные лежат в основе модели, которая, по своей сути, является кусочно-линейной аппроксимацией соответствующих экспериментальных зависимостей. Гораздо более интересно оценить корректность предсказаний модели в отношении модификации силикатной составляющей неупорядоченной сетки натриевоборосиликатных стекол. Этот момент будет рассмотрен в следующем разделе.

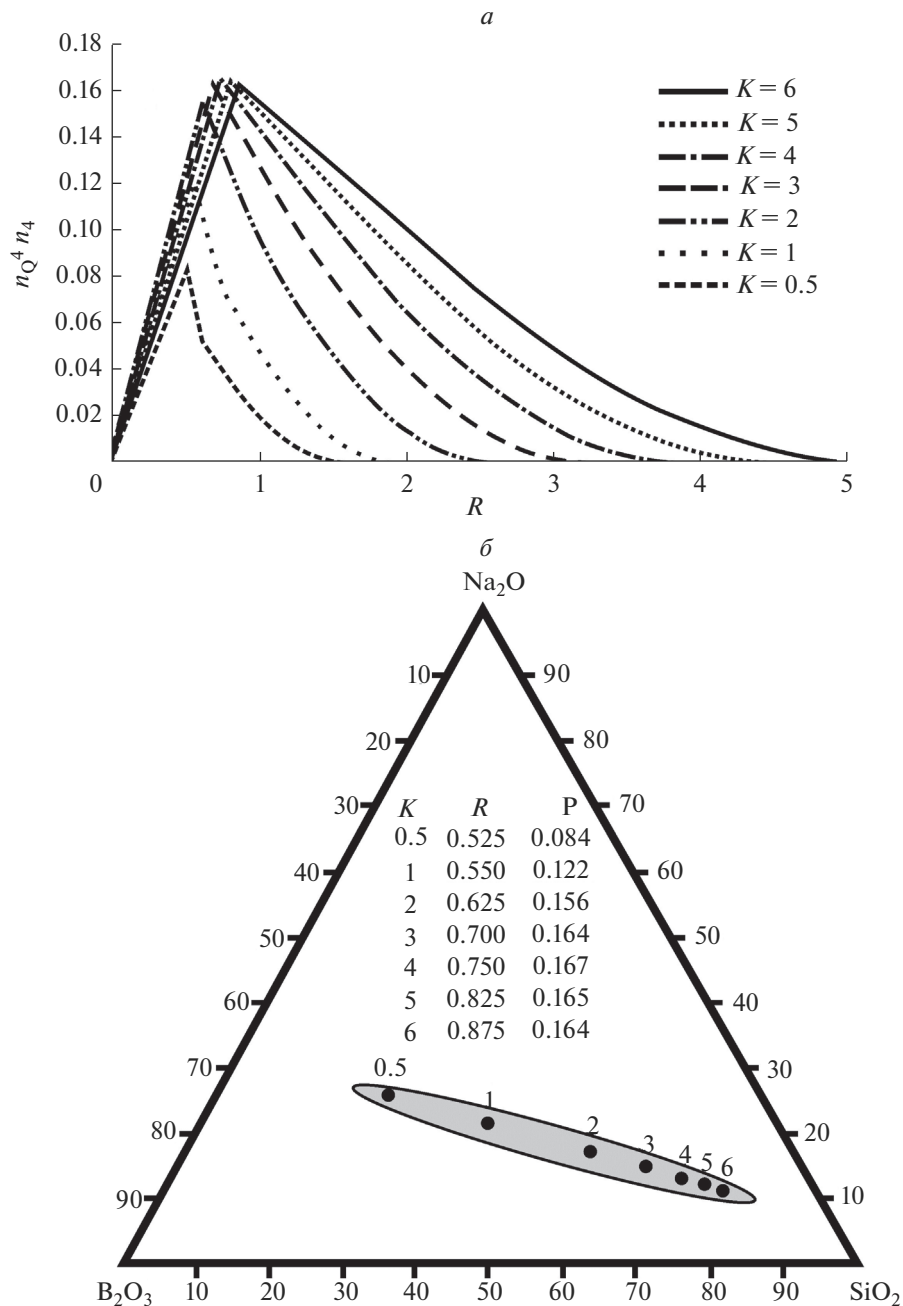


Рис. 7. Произведение концентраций полностью полимеризованных силикатных (Q^4) и боратных ($[B\text{O}_4]^-$) единиц в натриевоборосиликатных стеклах (*a*) и область составов, где с наибольшей вероятностью можно ожидать присутствия в структуре стекол смешанных боросиликатных (данбуритовых или ридмерджеритовых) колец (*b*). (В колонке *P* представлены численные значения произведения $n_{Q^4} n_4$).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Следующая модель, которая рассматривается в данной работе, это термодинамическая (ТД) модель, разработанная сотрудниками Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Можно сразу отметить, что в отличие от модели Делла, в основу которой положена совокупность экспериментальных данных о строении натриевоборосиликатных стекол, накопленных к моменту ее создания, термодинамическая модель не опирается на эмпирическую структурную информацию при моделировании строения стекла.

Не претендуя на полноту изложения термодинамического подхода к моделированию строения и свойств стеклообразных материалов, кратко обозначим его основополагающие идеи. (Более подробную информацию о принципах термодинамического подхода к моделированию строения и свойств оксидных стекол и стеклообразующих расплавов можно найти, например, в работах [14, 15]). В рамках этого подхода стекла и расплавы рассматриваются как растворы химических группировок, которыми являются солеобразные продукты реакций взаимодействия исходных оксидов и, собственно, непрореагировавшие оксиды. По своей стехиометрии солеобразные продукты совпадают с кристаллическими соединениями, существующими на фазовой диаграмме изучаемой системы и, поэтому, выбор химических группировок для каждой конкретной системы осуществляется на основе анализа соответствующих фазовых диаграмм. В частности, для системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ такой анализ дает два тройных соединения ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), 8 бинарных боратных ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 5 бинарных силикатных ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$) и три исходных оксида (Na_2O , B_2O_3 , SiO_2) [15–17]. Каждая из реакций образования тройных и бинарных соединений характеризуется своей стандартной свободной энергией Гиббса, и определение равновесных количеств химических группировок осуществляется путем минимизации свободной энергии системы в целом. Последнее достигается путем решения системы уравнений баланса масс компонентов и закона действующих масс для всех реакций, протекающих в системе заданного состава [14]. Результатом решения такой системы является информация о равновесных количествах химических группировок как функции состава стекла, которая получила название химической структуры стекла. С примерами вышеперечисленных уравнений для натриевоборосиликатных стекол можно ознакомиться в работах [15–17]. Переход от химической структуры стекла к распределению базовых структурных единиц или надструктурных группировок осуществляется в рамках предположения и структурном подобии химических группировок и соответствующих им по стехиометрии кристаллов с точки зрения соотношения различных базовых структурных единиц или надструктурных группировок. Таким образом, если мы знаем количества химических группировок в системе заданного состава и располагаем информацией о строении соответствующих кристаллических соединений на уровне базовых структурных единиц или надструктурных группировок (последнее актуально для борсодержащих стекол), мы можем получить искомые распределения.

На рис. 8а представлены результаты термодинамического моделирования строения натриевоборосиликатных стекол, касающиеся концентрации боратных тетраэдров как функции состава стекла. Этот рисунок представляет собой реконструкцию рис. 9, опубликованного в работе [17] (результаты расчетов представлены в виде изоконцентрационных линий), на который дополнительно были нанесены соответствующие экспериментальные данные [3, 18–25], полученные различными авторами. (Все последующие рисунки, демонстрирующие результаты термодинамического моделирования структуры натриевоборосиликатных стекол также являются реконструкцией соответствующих рисунков из работы [17], на которые была нанесена дополнительная

информация). Из рисунка следует, что в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ концентрация боратных тетраэдров не может превышать 43% — это значение соответствует содержанию $[\text{B}\text{O}_4]^-$ единиц в бинарном стекле состава $0.33\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$ (указан на рисунке стрелкой). Отслеживая значения представленных на рисунке концентраций боратных тетраэдров в стеклах различного состава вдоль (вблизи) изоконцентрационных кривых нетрудно заметить, что основная масса экспериментальных данных довольно хорошо согласуется с предсказаниями ТД модели как на качественном, так и на количественном уровне. Например, вблизи изоконцентрационной линии, для которой $n_4 = 20\%$, сконцентрированы экспериментальные данные, значения которых лежат в интервале, приблизительно, 16–26%, а разброс экспериментально определенных концентраций боратных тетраэдров в стеклах, составы которых расположены вблизи кривой с $n_4 = 30\%$, составляет 22–34%. В целом, из 74 приведенных на рисунке экспериментально определенных значений, только для 8 стекол расхождения между моделью и экспериментом выглядит довольно существенными (на рисунке эти значения выделены серым цветом). К таким “неудовлетворительным” значениям относятся: $n_4 = 38\%$ {~25%} ($0.2\text{SiO}_2\cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{Na}_2\text{O}$) [19], 31% { $10\% \leq n_4 \leq 20\%$ } ($0.185\text{SiO}_2\cdot 0.371\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.444\text{Na}_2\text{O}$) [19], 29% ($0.2\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{Na}_2\text{O}$) { $35\% \leq n_4 \leq 40\%$ } [22], 9% ($0.222\text{SiO}_2\cdot 0.222\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.556\text{Na}_2\text{O}$) { $n_4 \leq 5\%$ } [3], 17% ($0.25\text{SiO}_2\cdot 0.25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Na}_2\text{O}$) { $n_4 \leq 5\%$ } [3], 11% ($0.333\text{SiO}_2\cdot 0.167\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Na}_2\text{O}$) { $n_4 \leq 5\%$ } [19], 17% ($0.364\text{SiO}_2\cdot 0.182\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.455\text{Na}_2\text{O}$) {~5%} [19] и 18% { $5\% \leq n_4 \leq 10\%$ } ($0.5\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{Na}_2\text{O}$) [25]. (Значения, указанные в фигурных скобках, соответствуют предсказаниям ТД модели).

На рис. 8б представлено сравнение предсказаний модели Делла (черные ломаные линии) и термодинамической модели (серые гладкие кривые), касающиеся изменения концентрации боратных тетраэдров в структуре стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в разрезах с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4$ и 6 (данные термодинамического моделирования являются реконструкцией рис. 3 из работы [16]). Представленные зависимости характеризуют долю боратных тетраэдров по отношению только к боратым структурным единицам (локальное представление). Видно, что обе модели, в целом, не противоречат друг другу. Более того, в диапазоне I по Деллу (см. табл. 1) обе модели дают полностью идентичные результаты для всех представленных разрезов. Однако при больших значениях R эта количественная идентичность несколько ухудшается. Термодинамическая модель не предполагает существования на зависимости N_4 от состава стекла участка, где концентрация тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$ остается неизменной (участок II в модели Делла), простого линейного изменения концентрации четырех-координированных атомов бора в III и IV диапазонах (по Деллу) и каких-либо изломов, характерных для модели Делла (переходы от диапазона I к II и II к III). Поскольку модель Делла, по своей сути, является кусочно-линейной аппроксимацией экспериментальных данных, выделение в ней определенных диапазонов с четкими границами является математически обоснованным, но, по существу, искусственным разделением. Термодинамическая модель не прибегает ни к каким аналогичным искусственным упрощениям и любые изменения на кривых зависимостей N_4 от состава — это прямое следствие изменения химического строения стекла, которое, в свою очередь, является результатом решения одной единственной системы уравнений баланса масс компонентов и закона действующих масс для всех реакций, протекающих в системе.

На рис. 9а, б, в форме изоконцентрационных линий показано, как меняется концентрация метаборатных (асимметричные треугольники $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ и кольцевые $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ анионы) и пироборатных (BO_2^{2-}) атомных групп в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в зависимости от их состава. К сожалению, в литературе практически полностью от-

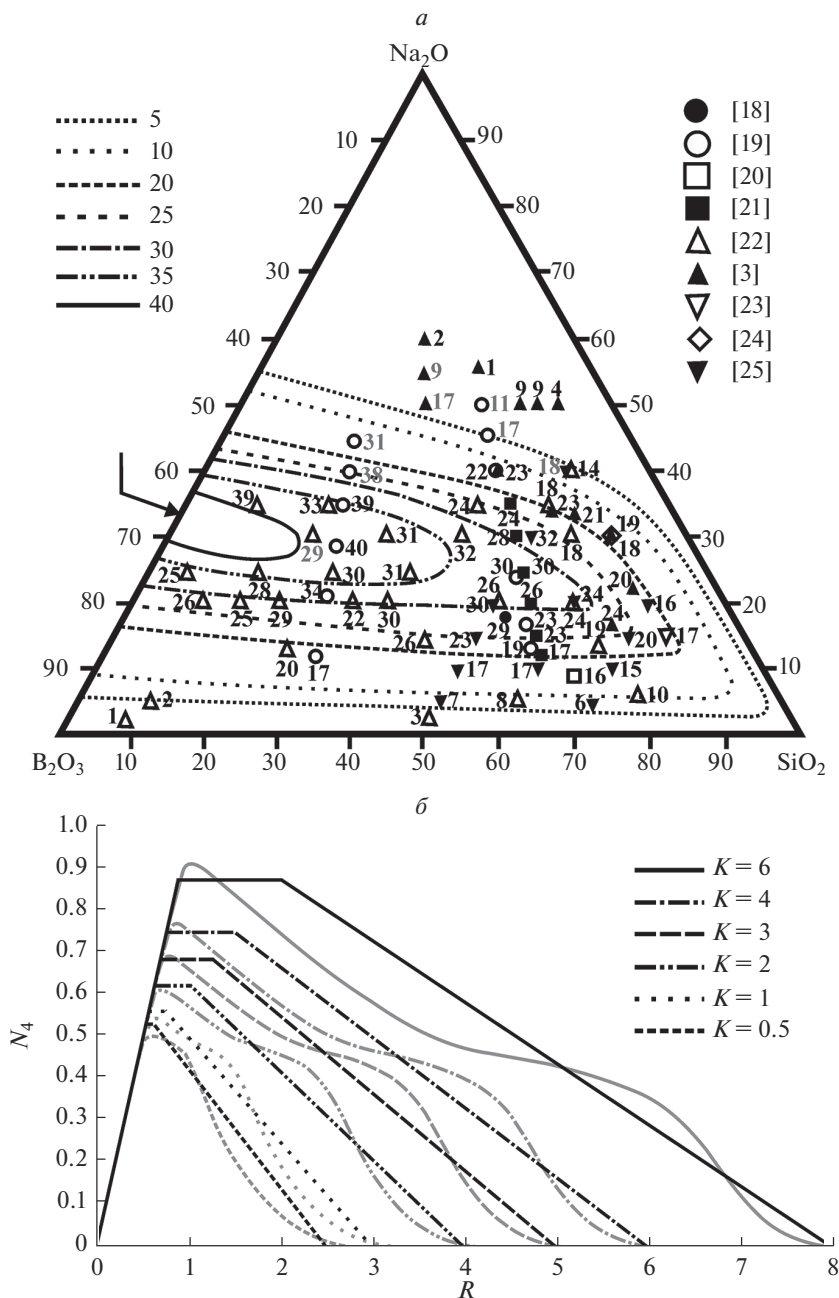


Рис. 8. Концентрация тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ в натриевоборосиликатных стеклах. Сравнение результатов термодинамического моделирования (изоконцентрационные линии) с экспериментальными данными (символы, цифры у символов соответствуют концентрациям боратных тетраэдров в стекле данного состава) (а), сравнение результатов термодинамического моделирования (плавные серые линии) с моделью Делла (черные ломаные линии) (б). На рисунке (а) – приведены значения, рассчитанные по отношению к общему количеству сеткообразующих катионов в системе. Кривые на рисунке (б) представляют изменение концентрации боратных тетраэдров в локальном представлении (доля тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ по отношению к общему числу боратных структурных единиц).

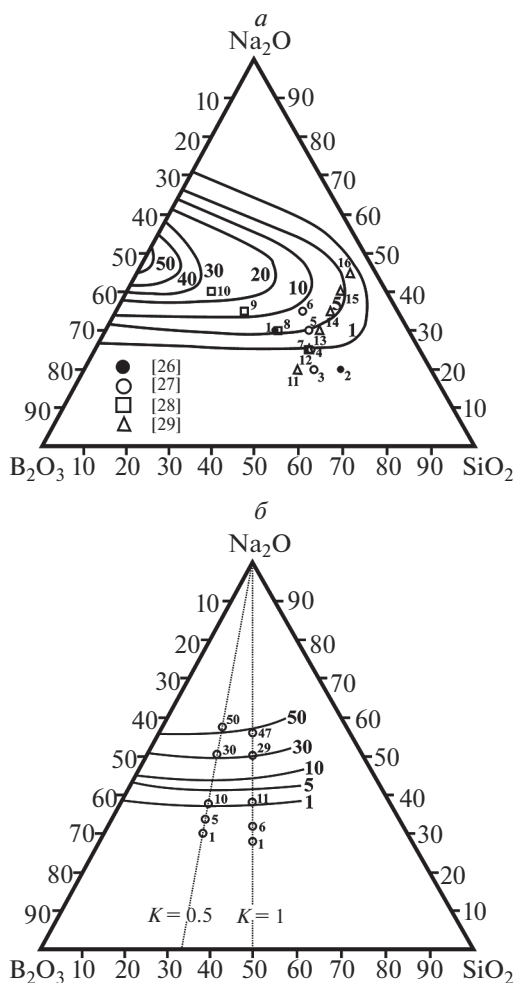


Рис. 9. Концентрации метаборатных (а) и пироборатных (б) групп в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Сплошные линии – результаты термодинамического моделирования (крупные цифры вблизи сплошных линий – численные значения концентраций метаборатных и пироборатных единиц в стеклах, составы которых лежат на данной изоконцентрационной линии), маленькие цифры у символов на рисунке (а) обозначают порядковые номера стекол, изученных в работах [26–29]. Маленькие цифры у символов на рисунке (б) – концентрации пироборатных единиц, рассчитанные в рамках модели Делла для стекол двух разрезов с $K=0.5$ и 1.

существует количественная информация о концентрации различного типа тригональных боратных единиц с немостиковыми атомами кислорода. В такой ситуации возможно (но не всегда) только качественное сопоставление теоретических расчетов с экспериментом. Известно, что колебания концевых атомов кислорода асимметричных метаборатных треугольников дают в спектрах комбинационного рассеяния света полосу с максимумом в области $1410-1490\text{ см}^{-1}$. Поэтому, по изменению интенсивности этой полосы можно судить об изменениях концентрации такого типа боратных единиц. На рис. 9а пронумерованные символы соответствуют составам натриевоборосиликатных стекол, спектры которых были опубликованы в различных работах [26–

29]. Как следует из спектров, опубликованных в работе [26], в спектре стекла с порядковым номером 2 интенсивность рассеянного сигнала в области $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ крайне мала, тогда как в стекле с номером 1 она существенно выше. Такое изменение интенсивности линии $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ вполне соответствует предсказаниям ТД модели. Действительно, точка 2 лежит за пределами изоконцентрационной линии с минимальным (из рассчитанных) значением концентрации метаборатных структур (1%), в то время как точка 1 находится вблизи линии, описывающей составы тех стекол, в которых концентрация метаборатных групп равна 5%. Спектры комбинационного рассеяния света стекол, составы которых пронумерованы на рис. 9а от 3 до 6, были опубликованы в работе [27]. Авторы этой работы показали, что при изменении состава стекла в направлении от точки 3 к точке 6 имеет место систематическое увеличение интенсивности полосы с максимумом вблизи 1480 см^{-1} (см. рис. 2в [27]). Исходя из структурного происхождения этой линии, поведение ее интенсивности указывает на рост концентрации метаборатных групп при указанном изменении состава стекол. Именно такая ситуация и предсказывается ТД моделью. Наиболее сильные изменения интенсивности рассеяния в области $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в спектрах, представленных в работе [28] (см. рис. 2 [28]). Составы изученных в работе [28] стекол имеют на рис. 9а номера 7–10, при этом рост интенсивности сигнала КР в обозначенном диапазоне волновых чисел происходит в направлении от стекла с порядковым номером 7 к стеклу 10. Согласно результатам термодинамического моделирования, изменение состава стекла в этом направлении должно сопровождаться существенным увеличением концентрации метаборатных групп: от $\sim 1\%$ до величины, лежащей в интервале 20–30%, что полностью соответствует характеру изменения высокочастотной полосы в спектрах КР, представленных в работе [28]. Наконец, весьма интересно и полезно было провести сопоставление модельных результатов с особенностями спектров КР стекол, составы которых образуют разрез, обозначенный на рис. 9а треугольниками, пронумерованными от 11 до 16. По данным термодинамического моделирования, в этом разрезе в направлении от точки 11 к точке 16 концентрация метаборатных групп должна меняться немонотонно. А именно, когда состав стекла меняется от точки 11 до точки 13, концентрация метаборатных групп постепенно растет. Затем видно, что точки 13, 14 и 15 лежат вблизи одной и той же 5% изоконцентрационной линии, т.е. здесь нет значимых изменений содержания рассматриваемых боратных групп, а далее (точка 16) их концентрация будет уменьшаться. Именно такое поведение интенсивности линии $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ можно обнаружить при анализе спектров, представленных на рис. 2а в работе [29]. Таким образом, эти примеры хоть и не являются строгим доказательством корректности предсказания ТД модели относительно поведения метаборатных групп, но явно свидетельствуют в ее пользу.

Что касается пироборатных $\text{B}\ddot{\text{O}}\text{O}_2^{2-}$ единиц, то согласно данным термодинамического моделирования (рис. 9б) их концентрация в пределах каждого разреза с постоянной величиной $K < 2$ является монотонно возрастающей функцией отношения содержания в стекле оксида натрия к оксиду бора (параметр R). Сопоставления данных ТД модели с экспериментом в этом случае невозможно даже на качественном уровне, поскольку в литературе отсутствует необходимая для такого сравнения информация. Поэтому здесь мы ограничились сравнением предсказаний двух моделей – модели Делла и термодинамической модели. Результаты вычисления концентрации $\text{B}\ddot{\text{O}}\text{O}_2^{2-}$ единиц для нескольких составов из разрезов с $K = 0.5$ и 1 показаны на рисунке символами. Цифры у символов соответствуют рассчитанным концентрациям. Видно, что при полном качественном соответствии предсказаний обеих моделей, модель Делла предполагает, что формирование в рассматриваемых стеклах пироборатных единиц начинается при несколько меньших значениях отношения R , чем это следует и ре-

зультатов термодинамического моделирования. Как следствие, для стекол составы которых лежат вблизи изоконцентрационной линии с однопроцентным содержанием VO_2^{2-} треугольников, модель Делла дает практически в 10 раз более высокие концентрации. Однако, по мере увеличения R , количественное несоответствие между модельными данными уменьшается, и обе модели дают практически идентичные значения для тех стекол, где ожидаемое содержание пироборатных единиц по данным термодинамического моделирования составляет 30% и более.

Теперь обратимся к силикатным структурным единицам, уделив внимание, для примера, концентрациям Q^3 (рис. 10а) и Q^2 (рис. 10б) единиц в стеклах рассматриваемой системы. Как видно из рис. 10а, термодинамическая модель предсказывает монотонный характер изменения концентрации Q^3 единиц (наличие максимума на зависимости $n_4(R)$ при фиксированном K) при изменении состава стекла вдоль разрезов с постоянным соотношением сеткообразующих оксидов. Для примера на рисунке показано 4 разреза с $K = 0.5, 2, 4$ и 6 . Такое поведение содержания силикатных тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода полностью согласуется с экспериментально установленными тенденциями изменения концентрации этих структурных единиц при соответствующем изменении состава стекла. Более того, на основании рис. 10а можно говорить о неплохом количественном соответствии теоретических расчетов с экспериментальными данными. Это касается как определения составов стекол с максимальной концентрацией Q^3 единиц, так и собственно содержания данного типа силикатных тетраэдров в стеклах. В отношении последнего утверждения, однако, следует отметить, что ТД модель зачастую дает несколько более высокие значения концентраций Q^3 единиц, по сравнению с экспериментально определенными величинами (рис. 10а).

Что касается Q^2 единиц (рис. 10б), здесь наблюдается весьма хорошее как качественное, так и количественное соответствие теоретических расчетов с экспериментом. Например, как видно из рисунка 10б, в стеклах, составы которых расположены вблизи изоконцентрационной линии с $n_{Q^2} = 1\%$, экспериментально определенные концентрации лежат в диапазоне 0–6%, тогда как вдоль линии с $n_{Q^2} = 40\%$ концентрация Q^2 единиц по данным разных авторов составляет от 36 до 47%. В целом, и теория и эксперимент показывают, что в стеклах с постоянным значением параметра K доля силикатных тетраэдров с двумя немостиковыми атомами кислорода систематически возрастает с ростом величины отношения R .

Выполняя аналогичное сравнение экспериментальных данных о концентрации Q^3 единиц с предсказаниями модели Делла (рис. 11) можно заметить, что эта модель дает достаточно близкие к эксперименту максимально возможные значения концентраций Q^3 единиц в соответствующих разрезах ($K = 0.5, 2, 4$ и 6). Однако при этом составы стекол, где такой максимум достигается, достаточно сильно отличаются от тех, для которых максимальные значения были обнаружены экспериментально. Это различие наиболее сильно видно в стеклах разрезов с небольшими значениями параметра K и в меньшей степени характерно для стекол разрезов с более высокими величинами отношения оксида кремния к оксиду бора.

Как следует из рис. 12, модель Делла правильно предсказывает увеличение концентрации Q^2 единиц с ростом величины параметра R , но экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что такие единицы начинают образовываться в натриевоборосиликатных стеклах несколько раньше (при меньших значениях R), чем это предполагается моделью. Как и в случае Q^3 единиц, количественное соответствие между моделью и экспериментом улучшается при переходе от разрезов с малыми значениями отношения K к разрезам с более высокими величинами этого параметра.

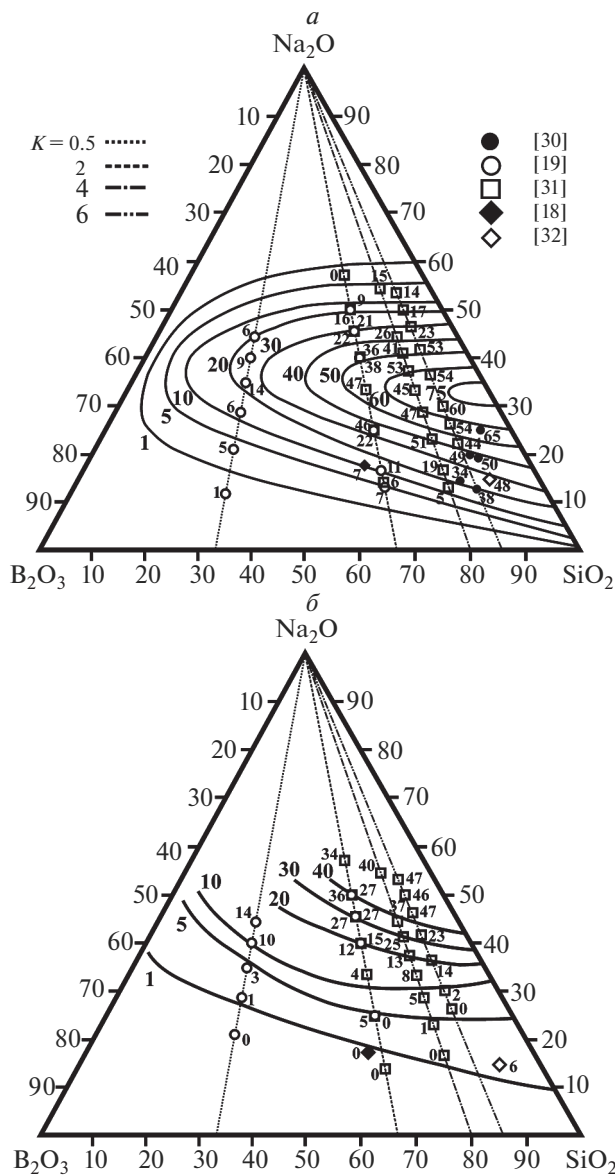


Рис. 10. Сравнение результатов ТД модели с экспериментом для зависимостей Q^3 (а) и Q^2 (б) единиц от состава стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Теоретические расчеты представлены в виде изоконцентрационных линий (крупные цифры у линий соответствуют концентрации заданного типа силикатных тетраэдров в стекле). Символы – составы экспериментально изученных стекол. Мелкие цифры вблизи символов – экспериментально определенные концентрации структурных единиц.

Можно предположить, что обнаруженное в предсказаниях модели “запаздывание” в образовании в структуре стекол силикатных структурных единиц с немостиковыми атомами кислорода (рис. 11 и 12) является следствием того, что изменения локальной

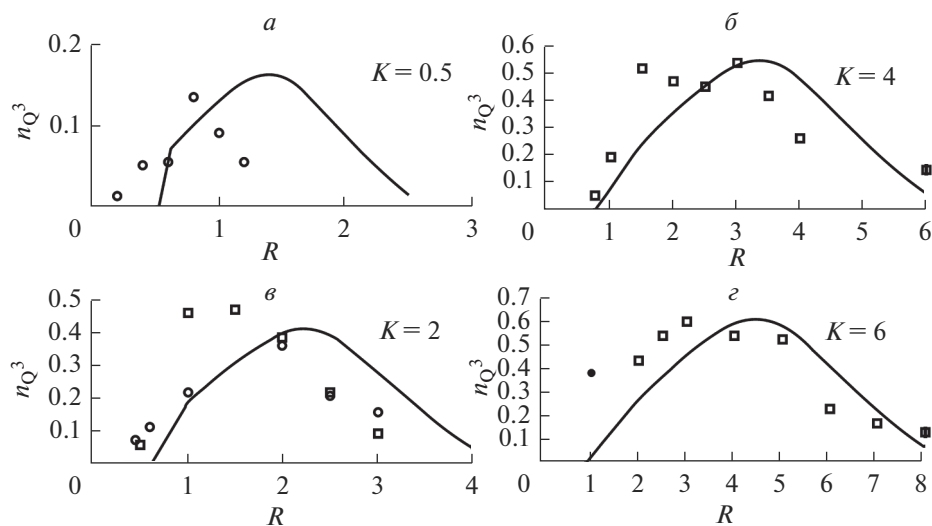


Рис. 11. Сравнение предсказаний модели Делла о концентрации Q^3 единиц в натриевоборосиликатных стеклах разрезов с $K = 0.5, 2, 4$ и 6 (линии) с экспериментальными данными (символы: окружности – [19], квадраты – [31], черный круг – [30]).

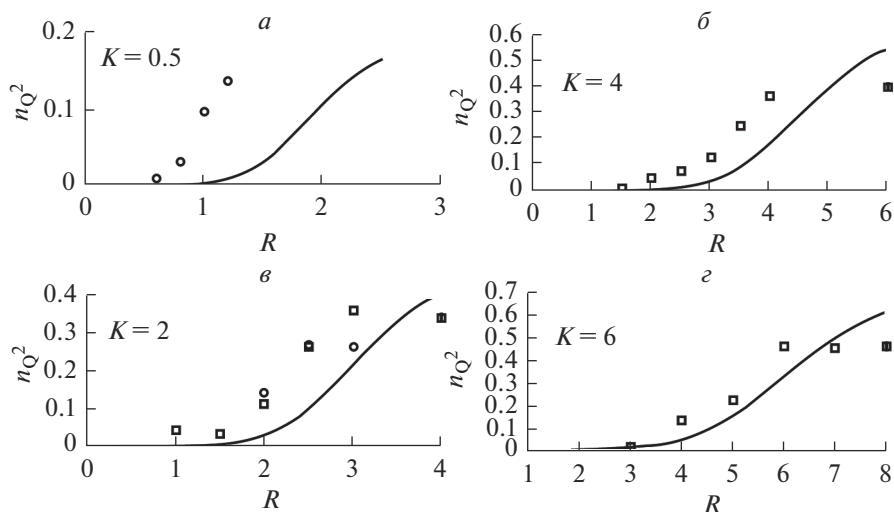


Рис. 12. Сравнение предсказаний модели Делла относительно изменения концентрации Q^2 единиц в натриевоборосиликатных стеклах разрезов с $K = 0.5, 2, 4$ и 6 (линии) с экспериментальными данными (символы: окружности – [19], квадраты – [31]).

структуры боратной и силикатной составляющих сетки боросиликатного стекла, по сути, рассматриваются для каждой из них по отдельности. Как следствие, из рассмотрения исключается такой механизм модификации сетки стекла, как разрыв смешанной В–О–Si мостиковой связи, в результате которого в структуре могут одновременно

образовываться боратные и силикатные структурные единицы с концевыми атомами кислорода.

Вернемся к рассмотрению термодинамической модели. В отличие от модели Делла, предсказательная часть которой ограничена, главным образом, локальным строением стекла, ТД модель дает информацию не только о распределении базовых структурных единиц в стекле, но и позволяет рассмотреть вопрос изменения структуры стекла на масштабах среднего порядка — получить зависимость концентрации надструктурных группировок от состава стекла. Такие данные были опубликованы в работе [17] в виде изоконцентрационных линий для бороксольных колец, пента-, ди- и триборатных группировок (рис. 2, [17]), а также для смешанных боросиликатных данбуритовых и ридмерджнеритовых колец (рис. 8, [17]). Однако в силу того, что в настоящее время не существует экспериментальных методов и методик количественного определения концентрации надструктурных группировок в боросодержащих стеклах, оценка корректности предсказаний ТД модели в отношении этих структур представляется весьма затруднительной. Исходя из этого, в этой работе мы ограничимся только качественным анализом соответствия теоретических расчетов с экспериментом на примере бороксольных колец. Присутствие таких группировок в стекле однозначно идентифицируется методом спектроскопии КР по узкой линии с максимумом вблизи 808 см^{-1} , что позволяет провести необходимый анализ.

Содержание бороксольных колец в натриевоборосиликатных стеклах различного состава показано на рис. 13, где символами обозначены составы тех стекол, спектры КР которых были опубликованы в работах [29] (окружности) и [27] (ромбы). Составы стекол с номерами от 1 до 7 соответствуют разрезу с $x_{\text{SiO}_2} = 50$ мол. %. Согласно опубликованным в работе [29] спектрам, интенсивность линии 808 см^{-1} высока в спектре стекла под номером 1. При изменении состава стекла в направлении от 1 до 4 интенсивность этой линии быстро убывает, и в спектрах стекол с номерами свыше 4 эта линия уже не наблюдается (рис. 2а, [29]). Подобная ситуация характерна и для спектров стекол в разрезе с $x_{\text{SiO}_2} = 67$ мол. % (номера 8–14). Наибольшую интенсивность в спектрах этого разреза линия 808 см^{-1} имеет в спектре стекла под номером 8. Однако здесь она значительно меньше, чем в спектре стекла с номером 1. При изменении состава стекла в направлении от 8 к 12 имеет место уменьшение интенсивности характеристической полосы колебаний бороксольных колец, но происходит это значительно медленнее, чем в спектрах стекол предыдущего разреза, а в спектрах двух последних стекол (13 и 14) эта линия полностью отсутствует (рис. 2б, [29]). Далее, анализ данных спектроскопии КР для стекол разреза с $K = 2.12$ (ромбы на рис. 13) позволил авторам работы [27] установить, что при изменении состава стекла в направлении от состава 15 к 20 интегральная интенсивность (площадь) линии 808 см^{-1} систематически уменьшается практически до нулевого значения (рис. 2а, [27]). Из рисунка 13 нетрудно заметить, что все описанные изменения интенсивности линии 808 см^{-1} находятся в хорошем соответствии с предсказаниями ТД модели.

В заключение данного раздела обратимся к предсказаниям ТД модели относительно содержания в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ смешанных боросиликатных данбуритовых и ридмерджнеритовых колец. Такие данные представлены на рис. 14. Дополнительно, серым цветом, на этом рисунке выделена та область составов, где согласно модели Делла, произведение концентраций боратных тетраэдров и Q^4 единиц имеет максимальное значение. Напомним, что именно в этой области с наибольшей вероятностью можно ожидать формирования в стеклах смешанных боросиликатных колец. Таким образом можно видеть, что оценка состава стекол, характеризующихся повышенным содержанием боросиликатных колец, на основе данных о концентрации базовых структурных единиц (по модели Делла) и результаты соответствующих

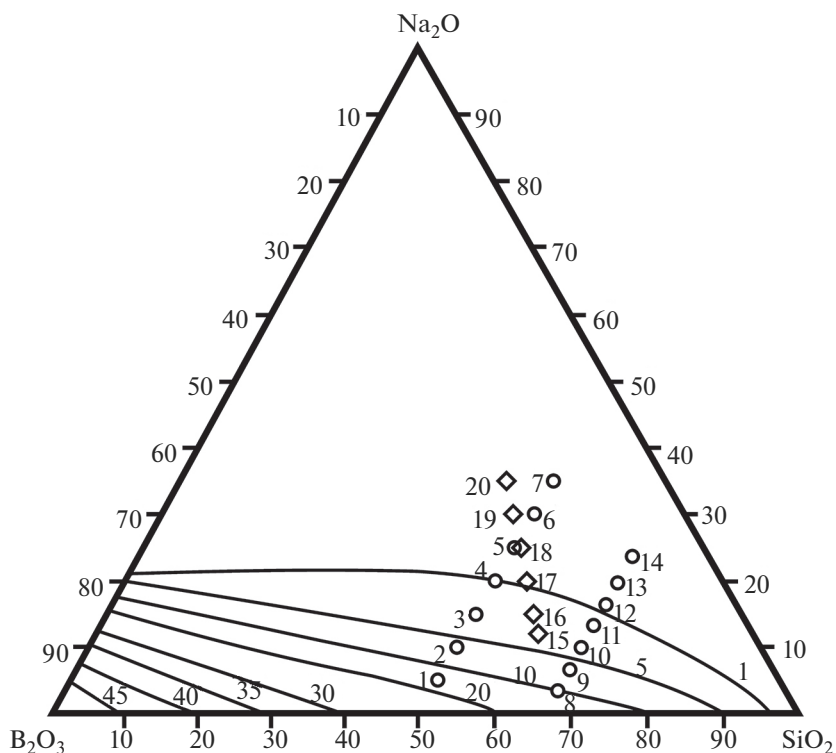


Рис. 13. Содержание боросодержащих $B_3O_3O_3$ колец в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. Сплошные линии – результаты термодинамического моделирования (крупные цифры вблизи сплошных линий – численные значения концентраций боросодержащих колец в стеклах, составы которых лежат на данной изоконцентрационной линии), символы – составы стекол, изученных в работах [29] (окружности) и [27] (ромбы). Цифры у символов – порядковая нумерация.

расчетов в рамках термодинамического подхода достаточно хорошо согласуются между собой.

Штриховыми линиями на рис. 14 обозначены шесть разрезов: три с постоянным отношением R и три с постоянным отношением K . Точки пересечения этих линий соответствуют составам стекол, которые были исследованы Ду и Стеббинсом [33] на предмет ближайшего окружения боратных структурных единиц в натриевоборосиликатных стеклах. Из всех исследованных этими авторами конфигураций локального окружения базовых боратных структурных единиц в данном контексте интерес представляют две конфигурации: $^{14}B(0B,4Si)$ – боратный тетраэдр имеет в ближайшем окружении 4 силикатные Q^4 единицы, и $^{14}B(1B,3Si)$ – тетраэдр $[BO_4]^-$, соединенный посредством мостиковых атомов кислорода с одним аналогичным тетраэдром и тремя полностью полимеризованными силикатными структурными единицами Q^4 . Первая конфигурация типична для структуры ридмерджерита, а вторая – для структуры данбурита [27]. Данные о суммарной интегральной интенсивности (площади) резонансных линий в ^{11}B ЯМР спектрах, измеренных авторами работы [33] представлены в табл. 2. При интерпретации данных ЯМР спектроскопии общепринято, что площади отдельных резонансных линий пропорциональны концентрациям соответствующих

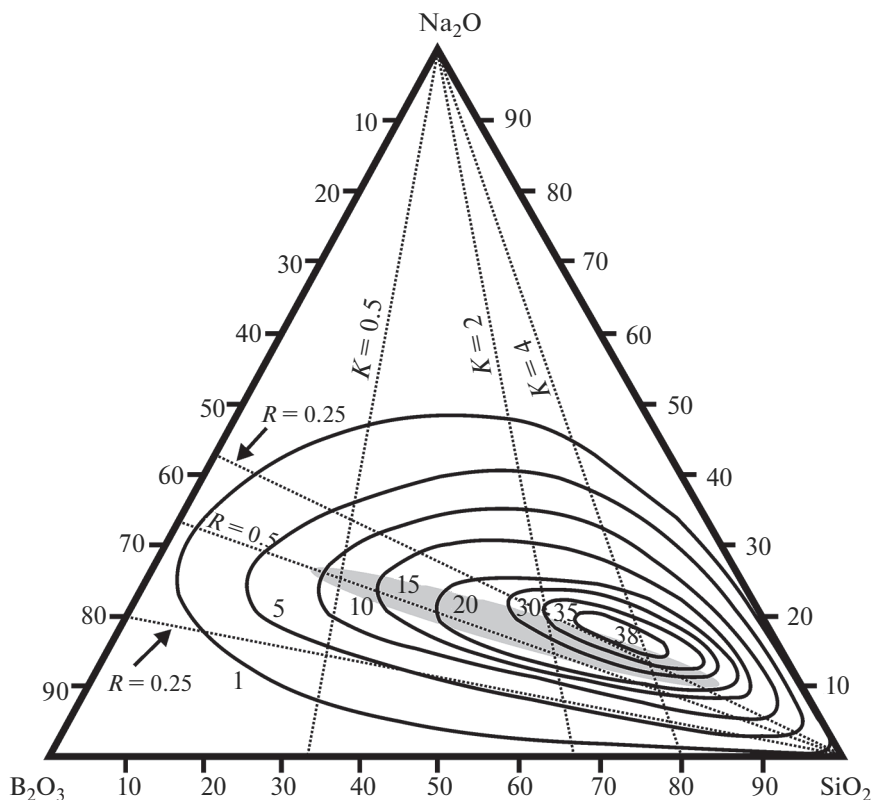


Рис. 14. Общее содержание смешанных боросиликатных данбуритовых и ридмерджнеритовых колец в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по данным термодинамического моделирования. Цифры вблизи сплошных линий – численные значения суммарной концентрации данбуритовых и ридмерджнеритовых колец в стеклах, составы которых лежат на данной изоконцентрационной линии. Серым цветом выделена область составов стекол, характеризующихся высокими значениями произведения $n_{\text{Q4}}n_4$ (по Деллу). Пунктирные линии – разрезы с постоянными отношениями параметров R и K .

им структурных групп. Из вышесказанного следует, что по крайней мере на качественном уровне, результаты термодинамического моделирования могут быть сопоставлены с величинами, представленными в табл. 2.

Согласно термодинамической модели (рис. 14), суммарная концентрация данбуритовых и ридмерджнеритовых колец будет увеличиваться при изменении состава стекла в разрезе с $R = 0.25$ в направлении от $K = 0.5$ к $K = 4$. Однако такое увеличение будет достаточно небольшим, поскольку все три состава экспериментально изученных стекол данного разреза располагаются вблизи одной и той же изоконцентрационной линии. В стеклах разреза с постоянным отношением оксида натрия к оксиду бора равным 0.5, содержание смешанных боросиликатных колец также будет расти (намного сильнее по сравнению с предыдущим случаем) когда K меняется от 0.5 до 2, а затем, при изменении K от 2 до 4, следует ожидать небольшого уменьшения их концентрации. Еще более сильное положительное приращение концентрации данбуритовых и ридмерджнеритовых колец должно наблюдаться для стекол разреза с $R = 0.75$, когда K меняется от 0.5 до 2. В этом разрезе дальнейшее увеличение отношения оксида крем-

Таблица 2. Суммарная интегральная интенсивность, A (от.ед.), резонансных линий в ^{11}B ЯМР спектрах ряда натриевоборосиликатных стекол, соответствующих конфигурациям $^{14}\text{B}(0\text{B},4\text{Si})$ и $^{14}\text{B}(1\text{B},3\text{Si})$. (Таблица составлена по данным работы [33])

R	K		
	0.5	2	4
	A		
0.25	0.163	0.176	0.192
0.5	0.319	0.377	0.373
0.75	0.329	0.514	0.533

ния к оксиду бора от 2 до 4 не даст существенного изменения в суммарной концентрации боросиликатных колец (составы обоих стекол расположены вблизи 35% изоконцентрационной линии). Обращаясь к данным, представленным в табл. 2, нетрудно заметить, что приведенные там значения площадей резонансных линий меняются аналогичным образом. Отсюда следует, что предсказания ТД модели в части зависимости содержания смешанных боросиликатных колец от состава в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ не противоречат экспериментальным наблюдениям, по крайней мере на качественном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ двух известных моделей строения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на предмет объема и корректности (там, где это было возможным) предоставляемой ими информации. Обе модели дают исчерпывающую информацию о распределении базовых структурных единиц в стеклах различного состава, достаточно хорошо согласующуюся с доступными в литературе экспериментальными данными. Хорошее соответствие предсказаний модели Делла относительно зависимости концентрации базовых боратных структурных единиц от состава стекла определяется ее полуэмпирическим характером. Этим же определяется и простота математического формализма модели, которая, по сути, представляет собой кусочно-линейную аппроксимацию реально существующего в стеклах распределения боратных единиц. По этой же причине, предсказательная способность модели Делла ограничена, главным образом, локальной структурой стекла. В свою очередь, фундаментальность термодинамического подхода к моделированию структуры и свойств оксидных стекол обеспечивает более высокую информативность метода, позволяя получить исчерпывающую информацию не только о строении стекол на масштабах ближнего порядка, но и об их строении на следующем иерархическом уровне – на масштабах среднего порядка. Это особенно ценно в виду отсутствия, в настоящее время, количественных экспериментальных методов и методик определения концентрации надструктурных группировок как функции состава стекла. Качественное сопоставление теоретических расчетов распределения надструктурных группировок в натриевоборосиликатных стеклах с экспериментальными данными показало отсутствие каких-либо принципиальных расхождений между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wright A. C. My borate life: an enigmatic journey // Int. J. Appl. Glass Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 45–63.

2. *Wright A.C.* Borate structures: crystalline and vitreous // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2010. V. 51. № 1. P. 1–39.
3. *Dell W.J., Bray P.J., Xiao S.Z.* ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content // *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. V. 58. P. 1–16.
4. *Feller S., Mullenbach T., Franke M., Bista S., O'Donovan-Zavada A., Hopkins K., Starckenberg D., McCoy J., Leipply D., Stansberry J., Troendle E., Affatigato M., Holland D., Smith M.E., Kroeker S., Michaelis V.K., Wern J.E.C.* Structure and properties of barium and calcium borosilicate glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2012. V. 53. № 5. P. 210–218.
5. *Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T.* The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 127. P. 53–64.
6. *Osipov A.A., Osipova L.M.* Q^n distribution in silicates: alkali silicate glasses and melts // *Advanced Materials Research.* 2012. V. 560–561. P. 254–258.
7. *Osipov A.A., Osipova L.M.* New approach to modeling of a local structure of silicate glasses and melts // *J. Phys.: Conf. Series.* 2013. V. 410. P. 012019.
8. *Mysen B.O., Frantz J.D.* Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ binary compositions in temperature range 25–1783°C // *Chem. Geol.* 1992. V. 96. P. 321–332.
9. *Maehara T., Yano T., Shibata S.* Structural rules of phase separation in alkali silicate melts analyzed by high-temperature Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. V. 351. P. 3685–3692.
10. *Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E.* Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts // *Amer. Mineral.* 2008. V. 93. P. 1505–1518.
11. *Быков В.Н., Осипов А.А., Анфилогов В.Н.* Спектроскопия комбинационного рассеяния расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // *Расплавы.* 1998. № 6. С. 86–91.
12. *Mysen B.O., Frantz J.D.* Silicate melts at magmatic temperatures: in situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. V. 117. P. 1–14.
13. *Schneider J., Mastelaro V.R., Zanon E.D., Shakhmatrin B.A., Vedishcheva N.M., Wright A.C., Panepucci H.* Q^n distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 325. P. 164–178.
14. *Шахматкин Б.А., Ведущева Н.М.* Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // *Физика и химия стекла,* 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344.
15. *Vedishcheva N.M., Wright A.C.* Chemical structure of oxide glasses: A concept for establishing structure-property relationships // In *Glass selected properties and crystallization.* Schmelzer J.W.P. (Editor), Chapter 5, P. 269–299. De Gruyter, Berlin 2014. ISBN 978-3-11-029838-3.
16. *Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Wright A.C.* Thermodynamic modelling of the structure of sodium borosilicate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 2003. V. 44. № 3. P. 191–196.
17. *Vedishcheva N.M., Polyakova I.G., Wright A.C.* Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2014. V. 55. N. 6. P. 225–236.
18. *Mishra R.K., Sudarsan V., Kaushik C.P., Raj K., Kulshrethta S.K., Tyagi A.K.* Effect of BaO addition on the structural aspects and thermophysical properties of sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 1612–1617.
19. *Nanba T., Nishimura M., Miura Y.* A theoretical interpretation of the chemical shift of ^{29}Si NMR peaks in alkali borosilicate glasses // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. № 24. P. 5103–5111.
20. *Miyoshi H., Chen D., Masui H., Yazawa T., Akai T.* Effect of calcium additive on the structural changes under heat treatment in sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 345–346. P. 99–103.
21. *Grandjean A., Malki M., Montouillout V., Debruycker F., Massiot D.* Electrical conductivity and ^{11}B NMR studies of sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. P. 1664–1670.
22. *Martens R., Muller-Warmuth W.* Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions – an NMR study // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 265. P. 167–175.
23. *Winterstein-Beckmann A., Moncke D., Palles D., Kamitsos E.I., Wondraczek L.* A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 405. P. 196–206.
24. *Michel F., Cormier L., Lombard P., Beuneu B., Galois L., Calas G.* Mechanism of boron coordination change between borosilicate glasses and melts // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 379. P. 169–176.
25. *Fleet M.E., Muthupari S.* Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 255. P. 233–241.
26. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Еремяшев В.Е.* Структура щелочно-боросиликатных стекол и расплавов по данным спектроскопии КР // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 2. С. 159–170.
27. *Manara D., Grandjean A., Neuville D.R.* Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study // *Amer. Mineral.* 2009. V. 94. P. 777–784.
28. *Королева О.Н., Шабунина Л.А., Быков В.Н.* Структура боросиликатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // *Стекло и керамика.* 2010. № 11. С. 10–12.

-
29. *Furukawa T., White W.B.* Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. P. 2689–2700.
 30. *Windisch Jr C.F., Pierce E.M., Burton S.D., Bovaird C.C.* Deep-UV Raman spectroscopic analysis of structure and dissolution rates of silica-rich sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 2170–2177.
 31. *Inoue H., Masuno A., Watanabe Y.* Modeling of the structure of sodium borosilicate glasses using pair potentials // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 12325–12331.
 32. *Gaafar M.S., Marzouk S.Y.* Mechanical and structural studies on sodium borosilicate glasses doped with Er_2O_3 using ultrasonic velocity and FTIR spectroscopy // *Physica B.* 2007. V. 388. P. 294–302.
 33. *Du L.-S., Stebbins J.F.* Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: A high-resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 10063–10076.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И ИТТРИЯ

© 2022 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, Л. Н. Куриленко¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.07.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия. Методом ИК-спектроскопии ($1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) проведено исследование КМ в зависимости от соотношения нитратов Bi/Y в растворе (1 : 1 и 10 : 1) и температуры тепловой обработки КМ (от 470 до 870°C). Методом ИК-спектроскопии у композитов идентифицированы колебания, характерные для кубической модификации Y_2O_3 и для моноклинной модификации оксида висмута ($\alpha\text{-Bi}_2O_3$); для колебаний Bi–O, Bi–O–Bi связей и катионов Bi^{3+} в $[BiO_6]$ и/или $[BiO_3]$ структурных единицах; для колебаний Bi–O–Si связей, для Y–O–Y и Y–O связей. Установлено, что увеличение содержания иттрия в КМ, термообработанных при 470 и 870°C (при прочих равных условиях) приводит к появлению дополнительных полос поглощения при 564, 556, 432, 424 см^{-1} , которые могут быть связаны с формированием кубической фазы Y_2O_3 .

Ключевые слова: композиционные материалы, пористое стекло, висмут, иттрий, инфракрасная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122600418

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным является изучение термохромного поведения (изменение окраски материала при температурных воздействиях в разных атмосферах спекания) и характеристик цвета (“*colour properties*”) иттрий-замещенных оксидов висмута и материалов их содержащих [1–3]. В работе [1] исследована серия иттрий-замещенных оксидов висмута $(Bi_{1-x}Y_x)_2O_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$), которые демонстрируют термохромное поведение с изменением цвета от желтого до коричневого различных оттенков в зависимости от режима термической обработки. Согласно фазовым диаграммам в системе $Bi_2O_3\text{--}Y_2O_3$ [1, 4, 5] и данным [6] известно, что иттрий-замещенные оксиды висмута кристаллизуются в различных фазах, в том числе включая чистые фазы Bi_2O_3 (в основном полиморфные формы β и δ) и Y_2O_3 , в зависимости от уровня замещения и температурно-временного режима тепловой обработки оксидов.

Следует отметить, что использование разных температурно-временных режимов разложения солей $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ внутри порового пространства материала может приводить к формированию оксида иттрия, различных полиморфных форм оксида висмута (α , β , γ , δ), а также смешанных поликристаллических фаз $Bi_{1-x}Y_xO_{1.5}$ [1, 2, 4–6].

Ранее нами было установлено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, что в композиционных материалах (КМ Bi/Y), спеченных при $T = 650^\circ\text{C}$, вис-

мут (0.00–4.56 мас. % Bi) распределен неравномерно, а иттрий (0.83–2.49 мас. % Y) – напротив, достаточно равномерно (за исключением поверхностного слоя образцов ~100 мкм) по толщине образцов¹.

В настоящей работе были продолжены исследования КМ на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия, в зависимости от температуры тепловой обработки КМ. Большинство образцов КМ в зависимости от условий их получения являются рентгеноаморфными и дополнительную информацию об их структуре можно получить методом ИК-спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), активированные ионами висмута и иттрия, в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером 5–15 × 5–15 × 1.5 ± 0.15 мм). По данным химического анализа состав базовых НПС-матриц (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~30%) (по анализу, мас. %): 0.30 Na₂O, 3.14 V₂O₃, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂ [7]. Образцы КМ получены при комнатной температуре в подкисленных 0.5 М водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия (массовое соотношение нитратов в растворе Bi/Y составляло 1 : 1 и 10 : 1) в течение 72 ч. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от соотношения нитратов в растворе: Bi/Y, 10Bi/Y – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: висмут азотнокислый Bi(NO₃)₃·5H₂O (“ч. д. а.” 99.5%), 6-водный нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O (“х. ч.” 99.3%). Все образцы КМ были высушены при 50°C в течение 1 ч. Затем серия образцов КМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанным режимам [8]) при температурах 470, 650 и 870°C (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 60, 120, 15 мин соответственно. При 50°C КМ Bi/Y были розово-оранжевого цвета из-за высокой концентрации введенного нитрата иттрия. Композиты серий 10Bi/Y (50–870°C) и 10Bi/Y (470–870°C) были прозрачными и неокрашенными.

Содержание висмута по данным химического анализа в образцах КМ составляло ~1.4–1.5 мас. % (в пересчете на V₂O₃). Содержание висмута в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

Исследования композитов методом ИК-спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 1000–400 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с KBr. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания (1000–400 см⁻¹) висмутсодержащих КМ, активированных ионами иттрия, в зависимости от их состава (КМ Bi/Y, КМ 10Bi/Y) и температуры тепловой обработки (470–870°C).

¹ Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Влияние соотношения Bi/Y на спектральные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 5. С. 555–567.

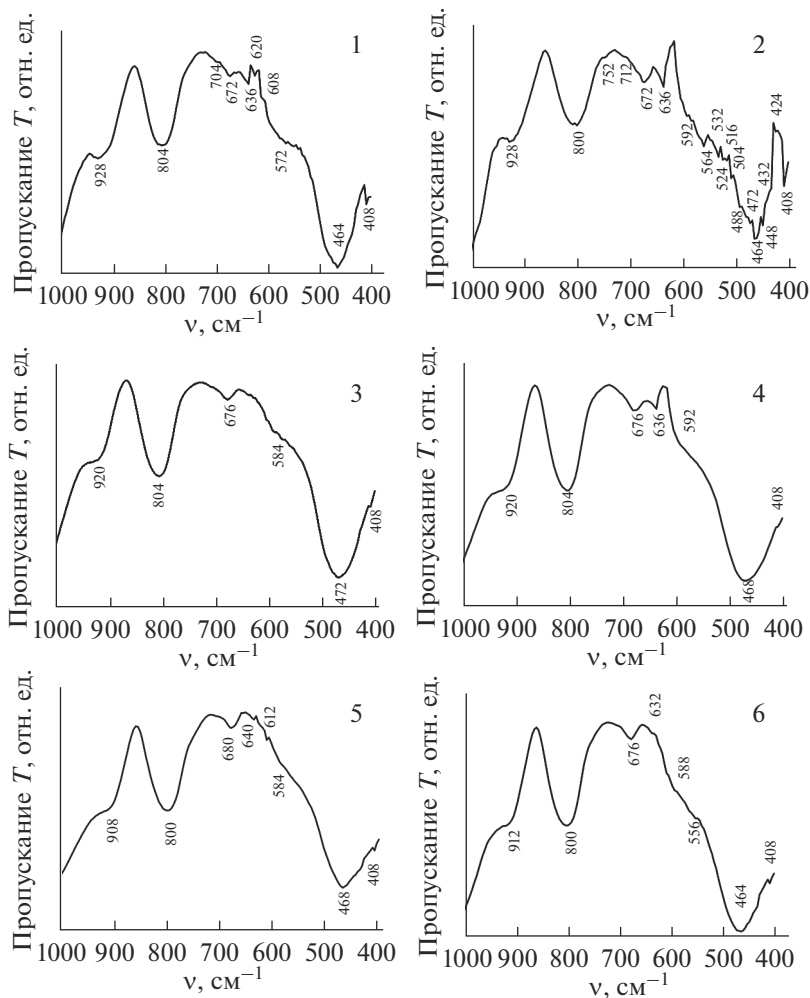


Рис. 1. ИК спектры пропускания ($1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) КМ 10Bi/Y (1, 3, 5) и КМ Bi/Y (2, 4, 6) в зависимости от режима их тепловой обработки. Тепловая обработка КМ (температура, длительность изотермической выдержки): при 470°C в течение 60 мин (1, 2); при 650°C в течение 120 мин (3, 4); при 870°C в течение 15 мин (5, 6).

На ИК спектрах всех КМ были обнаружены фундаментальные полосы при $928\text{--}908$, $804\text{--}800$, $680\text{--}672$, $472\text{--}464$, 408 см^{-1} . Перегибы на кривых в области частот $928\text{--}920$ и $912\text{--}908\text{ см}^{-1}$ могут относиться к валентным колебаниям В–О–Si связей ν (В–О–Si) [9, 10]. Обнаруженные полосы при $912\text{--}908\text{ см}^{-1}$ у КМ, термообработанных при 870°C , скорее всего, могут быть приписаны к валентным колебаниям Y–O–Y связей ν (Y–O–Y) [11]. Сильные полосы при $804\text{--}800\text{ см}^{-1}$ возможно связаны с колебанием Y–O, с валентными колебаниями Si–O–Si связей ν (Si–O–Si) между тетраэдрами. Полосы при $680\text{--}672\text{ см}^{-1}$ обычно приписывают к валентным колебаниям В–О–Si связей ν (В–О–Si) и к симметричным валентным колебаниям Si–O–Si структурных единиц ν_s (Si–O–Si), а также могут быть связаны с Bi–O–Si связями [10, 12, 13]. Полосы при $472\text{--}464\text{ см}^{-1}$

возможно связаны с деформационными $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ и маятниковыми колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (bending and rocking motion of $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), с деформационными колебаниями $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ связей $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ и $\text{Si}-\text{O}$ связей $\delta(\text{Si}-\text{O})$, колебаниями $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ и $\text{Bi}-\text{O}$ связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах, с колебанием $\text{Y}-\text{O}$ связей в кубической фазе Y_2O_3 [9, 10, 12–15]. Слабая полоса при 408 см^{-1} может относиться к колебаниям $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ и $\text{Bi}-\text{O}$ связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах; к деформационным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, $\text{Si}-\text{O}$ $\delta(\text{Si}-\text{O})$ и $\text{Y}-\text{O}$ $\delta(\text{Y}-\text{O})$ связей [11–13].

Дополнительная слабая полоса при 752 см^{-1} обнаружена у КМ Bi/Y , термообработанных при 470°C , которая может быть связана с симметричными валентными колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ν_s ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) мостиковых атомов кислорода между тетраэдрами SiO_4 ; симметричными валентными колебаниями $\text{Bi}-\text{O}$ связей ν_s ($\text{Bi}-\text{O}$) в $[\text{BiO}_3]$ структурных единицах [10, 12, 15]. Слабые полосы при 704 см^{-1} (КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$, 470°C) и при 712 см^{-1} (КМ Bi/Y , 470°C), скорее всего, могут быть приписаны к симметричным валентным колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ связей ν_s ($\text{Bi}-\text{O}$) в $[\text{BiO}_3]$ группах [16, 17].

У большинства КМ обнаружены полосы при $640\text{--}632 \text{ см}^{-1}$ (за исключением КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$, 650°C), которые, возможно, связаны с симметричными валентными колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей ν_s ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) [18]. Слабая полоса при 620 см^{-1} (КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$, 470°C) может относиться к симметричным валентным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей ν_s ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и характерна для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [18, 19].

У серии композитов $10\text{Bi}/\text{Y}$, термообработанных при 470 и 870°C , обнаружены две слабые полосы при 608 и 612 см^{-1} соответственно. Эти полосы могут быть приписаны к симметричным валентным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей ν_s ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и к валентным колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ связей ν_s ($\text{Bi}-\text{O}$) в $[\text{BiO}_6]$ октаэдрических структурных единицах, а также к валентным колебаниям $\text{Y}-\text{O}$ связей ν ($\text{Y}-\text{O}$) в Y_2O_3 [16, 18, 20].

У большинства КМ обнаружены слабые перегибы на кривых при $592\text{--}584 \text{ см}^{-1}$ (за исключением КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$, 470°C), которые могут быть связаны с валентными колебаниями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей ν ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) и относятся к колебаниям катионов Bi^{3+} в $[\text{BiO}_6]$ и/или $[\text{BiO}_3]$ структурных единицах, к колебаниям $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах [12, 13, 18]. У КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ (470°C) обнаружен перегиб на кривой в более коротковолновой области при 572 см^{-1} , который может быть обусловлен колебанием $\text{Y}-\text{O}$ связей в кубической фазе Y_2O_3 и колебанием катионов Bi^{3+} в $[\text{BiO}_6]$ и/или $[\text{BiO}_3]$ структурных единицах [13, 14].

У серии композитов Bi/Y , термообработанных при 470 и 870°C , обнаружены перегибы на кривых при 564 и 556 см^{-1} соответственно, которые возможно связаны с колебанием $\text{Y}-\text{O}$ в Y_2O_3 и формированием кубической фазы Y_2O_3 [14, 15, 21–24]. Кроме того наличие у композитов полос в области $564\text{--}556 \text{ см}^{-1}$ может говорить о колебании катионов Bi^{3+} в $[\text{BiO}_6]$ и/или $[\text{BiO}_3]$ структурных единицах, о валентных колебаниях $\text{Bi}-\text{O}$ связей ν ($\text{Bi}-\text{O}$) в октаэдрических $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах [13, 25].

Только у композитов серии Bi/Y , термообработанных при 470°C , обнаружены дополнительные слабые полосы поглощения в низкочастотной области при 532 , 524 , 516 , 504 , 488 , 448 , 432 , 424 см^{-1} . Полоса при 532 см^{-1} возможно связана с деформационными колебаниями $\text{Bi}-\text{O}$ связей $\delta(\text{Bi}-\text{O})$ в октаэдрических $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах и колебаниями $\text{Y}-\text{O}-\text{Y}$ связей [22, 26]. Полоса при 524 см^{-1} может относиться к валентным колебаниям $\text{Y}-\text{O}$ связей ν ($\text{Y}-\text{O}$), к деформационным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей $\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, к колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах [19, 27]. Полосы при 516 и 504 см^{-1} могут быть приписаны к валентным колебаниям $\text{Y}-\text{O}$ связей ν ($\text{Y}-\text{O}$) и характерны для моноклинной модификации оксида висмута ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$)

Таблица 1. Положение полос поглощения (в диапазоне 1000–400 см⁻¹), обнаруженных у композиционных материалов, и их отнесение

Полосы, см ⁻¹	Отнесение
928–908 (С)	Колебания ν (B–O–Si)
912–908 (С)	Колебания ν (Y–O–Y) связей
804–800 (С)	Колебания Y–O, ν (Si–O–Si) между тетраэдрами
752 (сл)	Колебания ν_s (Si–O–Si) мостиковых атомов кислорода между тетраэдрами SiO ₄ ; колебания ν_s (Bi–O) в [BiO ₃] структурных единицах
712, 704 (сл)	Колебания ν_s (Bi–O) в [BiO ₃] структурных единицах
680–672 (С)	Колебания ν (B–O–Si), ν_s (Si–O–Si), Bi–O–Si связей
640–632 (С, сл)	Колебания ν_s (Si–O–Si)
620 (С)	Колебания ν_s (Si–O–Si), наличие α -Bi ₂ O ₃
612, 608 (сл)	Колебания ν_s (Si–O–Si), ν_s (Bi–O) в [BiO ₆] структурных единицах, ν (Y–O) в Y ₂ O ₃
592–584 (сл)	Колебания ν (Si–O–Si), колебания катионов Bi ³⁺ в [BiO ₆] и/или [BiO ₃] структурных единицах, колебания Bi–O–Bi связей в [BiO ₆] структурных единицах
572 (сл)	Колебания Y–O связей в кубической фазе Y ₂ O ₃ , колебания катионов Bi ³⁺ в [BiO ₆] и/или [BiO ₃] структурных единицах
564, 556 (сл)	Колебания Y–O связей в Y ₂ O ₃ , формирование кубической фазы Y ₂ O ₃ , колебания катионов Bi ³⁺ в [BiO ₆] и/или [BiO ₃] структурных единицах, колебания ν (Bi–O) в [BiO ₆] структурных единицах
532 (сл)	Колебания Y–O–Y связей, колебания δ (Bi–O) связей в [BiO ₆] структурных единицах
524 (сл)	Колебания Bi–O связей в [BiO ₆] структурных единицах; колебания ν (Y–O) и δ (Si–O–Si) связей
516, 504 (сл)	Колебания ν (Y–O); наличие α -Bi ₂ O ₃
488, 448 (сл)	Колебания Bi–O и Bi–O–Bi связей в искаженных [BiO ₆] структурных единицах; колебания Y–O связей
472–464 (С, сл)	Деформационные δ (Si–O–Si) и маятниковые колебания Si–O–Si; δ (O–Si–O), δ (Si–O), колебания Bi–O–Bi и Bi–O связей в [BiO ₆] структурных единицах, с колебанием Y–O связей в кубической фазе Y ₂ O ₃
432, 424 (сл)	Колебания Bi–O связей в [BiO ₆] структурных единицах; наличие α -Bi ₂ O ₃ и кубической фазы Y ₂ O ₃
408 (сл)	Колебания Bi–O–Bi и Bi–O связей в [BiO ₆] структурных единицах; колебания δ (Si–O–Si), δ (Si–O) и δ (Y–O) связей

Примечание. Условные обозначения качественных характеристик полос: С – сильная, сл – слабая.

[16, 20, 24, 25, 27]. Полосы при 488 и 448 см⁻¹ возможно связаны с колебанием Bi–O и Bi–O–Bi связей в искаженных [BiO₆] структурных единицах и колебаниям Y–O связей [12, 13, 16, 28]. Обнаружены полосы поглощения при 432 и 424 см⁻¹, которые могут относиться к колебаниям Bi–O связей в [BiO₆] структурных единицах и связаны с наличием фазы α -Bi₂O₃ и кубической фазы Y₂O₃ [16, 24, 25, 29].

Все обнаруженные у композитов ИК полосы с их отнесением сведены в таблице 1.

Таким образом, установлено, что у КМ серии Vi/Y, термообработанных при 470°C, наблюдается наибольшее количество дополнительных полос в области 564–424 см⁻¹, которые связаны формированием кубической фазы Y₂O₃. При более низкой концентрации иттрия (КМ серии 10Vi/Y) и более высоких температурах (650 и 870°C) у КМ с одинаковой концентрацией висмута (КМ серий 10Vi/Y и КМ серии Vi/Y) проявляются в основном полосы, характерные для всех образцов КМ.

Следует отметить, что с повышением температуры тепловой обработки КМ от 470 до 650–870°C происходит исчезновение и/или уменьшение числа полос в области частот 752–424 см⁻¹, ответственных за колебания ν_s (Bi–O) в [BiO₃] структурных единицах и наличие α -Bi₂O₃ и кубической фазы Y₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиционные материалы на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия, в зависимости от концентрации нитратов Bi/Y в растворе (от 1 : 1 до 10 : 1) и от температуры тепловой обработки композитов (от 50 до 870°C).

Проведено исследование композитов методом инфракрасной спектроскопии в зависимости от соотношения содержания введенного висмута и иттрия и температурно-временных режимов тепловой обработки композитов.

В синтезированных композиционных материалах идентифицированы колебания ν (B–O–Si) связей; колебания ν_s (Si–O–Si) мостиковых кислородов между тетраэдрами; колебания δ (Si–O–Si), δ (Si–O) связей; колебания Y–O–Y, ν (Y–O), δ (Y–O) связей; колебания Bi–O–Bi и Bi–O связей в [BiO₆] структурных единицах; колебания ν_s (Bi–O) в [BiO₃] структурных единицах; колебания Bi–O–Si связей; колебания катионов Bi³⁺ в [BiO₆] и/или [BiO₃] структурных единицах. Помимо этого обнаружены полосы, отвечающие за наличие α -Bi₂O₃ и кубической фазы Y₂O₃. Установлено влияние концентрации введенного иттрия на структуру композиционных материалов и формирование кубической фазы Y₂O₃ внутри порового пространства КМ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Staubitz A., Gesing T.M. Thermochromic Behavior of Yttrium-Substituted Bismuth Oxides // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 33147–33156.
2. Mizoguchi H., Kawazoe H., Hosono H., Fujitsu S. Charge Transfer Band Observed in Bismuth Mixed-Valence Oxides, Bi_{1-x}Y_xO_{1.5+ δ} (x = 0.3) // Solid State Communications. 1997. V. 104. P. 705–708.
3. Šulcová P., Trojan M. Thermal analysis of the (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x pigments // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 91. P. 151–154.
4. Watanabe A. Phase equilibrium in the system Bi₂O₃–Y₂O₃: no possibility of δ -Bi₂O₃ stabilization // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 1427–1430.
5. Wang S.L., Hu Z.B., Gao F., Wang C.P., Liu, X.J. Thermodynamic Assessments of the Bi–Tb and Bi–Y Systems // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2011. V. 32. P. 441–446.
6. Zhen Q., Kale G. M., Shi G., Li R., He W., Liu J. Processing of dense nanocrystalline Bi₂O₃–Y₂O₃ solid electrolyte // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2727–2733.
7. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N., Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
8. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцовидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла. Патент 2605711. Заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил.
9. Reddy D.V.K., Taherunissa Sk., Prasanna A.L., Rao T.S., Veeraiiah N., Reddy M.R. Enhancement of the red emission of Eu³⁺ by Bi³⁺ sensitizers in yttrium alumino bismuth borosilicate glasses // Journal of Molecular Structure. 2019. V. 1176. P. 133–148.
10. Husung R.D., Doremus R.H. The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // Journal of Materials Research. 1990. V. 5. P. 2209–2217.
11. Haritha A.H., Rao R.R. Sol-Gel synthesis and phase evolution studies of yttrium silicates // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 24957–24964.

12. *Hammad A.H., Abdelghany A.M., ElBatal H.A.* Thermal, Structural, and Morphological Investigations of Modified Bismuth Silicate Glass-Ceramics // *Silicon*. 2017. V. 9. P. 239–248.
13. *Kundu R.S., Dult M., Punia R., Parmar R., Kishore N.* Titanium induced structural modifications in bismuth silicate glasses // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1063. P. 77–82.
14. *Romo F.C., Murillo A.G., Torres D.L., Castro N.C., Romero V.H., de la Rosa E., Febles V.G., Hernández M.G.* Structural and luminescence characterization of silica coated $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. P. 1471–1479.
15. *Cacaina D., Ylänen H., Simon S., Hupa M.* The behaviour of selected yttrium containing bioactive glass microspheres in simulated body environments // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008. V. 19. P. 1225–1233.
16. *Ardelean I., Cora S.* FT-IR, Raman and UV-VIS spectroscopic studies of copper doped $3Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ glass matix // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2008. V. 19. P. 584–588.
17. *Singh L., Thakur V., Punia R., Kundu R.S., Singh A.* Structural and optical properties of barium titanate modified bismuth borate glasses // *Solid State Sciences*. 2014. V. 37. P. 64–71.
18. *Fuss T., Moguš-Milanković A., Ray C.S., Leshner C.E., Youngman R., Day D.E.* *Ex situ* XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4101–4111.
19. *Dimitrov V., Dimitriev Y., Montenero A.* IR spectra and structure of $V_2O_5-GeO_2-Bi_2O_3$ glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 180. P. 51–57.
20. *Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J.* Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 16. article e2598. <https://doi.org/10.1002/apj.2598>
21. *Muresan L.E., Cadis A.I., Perhaita I., Indrea E.* Morpho-structural and luminescence investigations on yttrium silicate based phosphors prepared with different precipitating agents // *Central European Journal of Chemistry*. 2014. V. 12. P. 1023–1031.
22. *Hajizadeh-Oghaz M., Razavi R.S., Barekat M., Naderi M., Malekzadeh S., Rezazadeh M.* Synthesis and characterization of Y_2O_3 nanoparticles by sol–gel process for transparent ceramics applications // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2016. V. 78. P. 682–691.
23. *Tanner P.A., Sun R.W.Y.* Use of preformed sols in the synthesis of luminescent lanthanide ion-doped yttria // *Journal of Materials Science*. 2001. V. 36. P. 2253–2255.
24. *McDevitt N.T., Baun W.L.* Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region ($700-240\text{ cm}^{-1}$) // *Spectrochimica Acta*. 1964. V. 20. P. 799–808.
25. *Ardelean I., Rusu D.* Structural investigations of some B_2O_3 based glasses // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2008. V. 10. P. 66–73.
26. *Rejisha S.R., Anjana P.S., Gopakumar N.* Effect of cerium(IV) oxide on the optical and dielectric properties of strontium bismuth borate glasses // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. V. 27. P. 5475–5482.
27. *Eniu D., Simon S.* Structural properties of melt versus sol-gel derived yttrium aluminosilicate systems // *Ceramics International*. 2018. V. 44. P. 9581–9584.
28. *Ardelean I., Cora S., Rusu D.* EPR and FT-IR spectroscopic studies of $Bi_2O_3-B_2O_3-CuO$ glasses // *Physica B: Condensed Matter*. 2008. V. 403. P. 3682–3685.
29. *Teja P.M.V., Babu A.R., Rao P.S., Vijay R., Rao D.K.* Structural changes in the $ZnF_2-Bi_2O_3-GeO_2$ glass system doped with Fe_2O_3 by spectroscopic and dielectric investigations // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2013. V. 74. P. 963–970.

ФОРМИРОВАНИЕ ГЛУБОКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

© 2022 г. В. П. Каасик^{1, 2}, Е. С. Бабич^{1, 2}, В. В. Журихина^{1, 2, *},
А. А. Липовский^{1, 2}, Д. К. Таганцев^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский академический университет РАН им. Ж.И. Алферова,
ул. Хлопина, 8/3, Санкт-Петербург, 194021 Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: zhurihina_vv@spbstu.ru

Поступила в редакцию 28.04.22 г.

После доработки 24.05.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе представлен подход к получению глубокого, до нескольких десятков микрон, поверхностного рельефа в фоточувствительных силикатных стеклах. Подход основан на локальном изменении стойкости стекол к химическому травлению за счет их кристаллизации. Под действием лазерного луча в фоточувствительных стеклах формируется область, в которой после термообработки образуются зародыши кристаллической фазы и происходит локальная кристаллизация. При последующем травлении кристаллические области травятся быстрее, что и обеспечивает поверхностный рельеф. При этом рисунок рельефа задается лазерным лучом, что позволяет избежать “мокрой” литографии. Экспериментально продемонстрировано формирование канавок глубиной до 50 микрон в фоточувствительных силикатных стеклах.

Ключевые слова: стекла, микрорельеф, локальная кристаллизация, травление

DOI: 10.31857/S0132665122600170

ВВЕДЕНИЕ

Развитие дифракционной оптики, лабораторий на чипе, микроканальных и многослойных диэлектрических структур обуславливает необходимость прецизионного формирования заданного рельефа на поверхности материала. Это может быть обеспечено либо нанесением на поверхность материала маски, обладающей более высокой стойкостью к химическому или ионному травлению, либо локальным травлением материала, например, фокусированным ионным лучом. Альтернативный подход состоит в локальной модификации материала, приводящей к возникновению на его поверхности рельефа за счет изменения объема или изменяющей его стойкость к тому или иному типу травления. Этот подход успешно был применен к стеклам, для которых локальное изменение объема [1], локальное изменение стойкости к химическому [2] и реактивному ионному травлению [3] были реализованы при их модификации постоянным электрическим полем. Характерные перепады высоты рельефа за счет локального изменения объема под воздействием постоянного электрического поля, как правило, не превышают 200–300 нм [4–6], а отличие скоростей травления модифицированных и немодифицированных электрическим полем областей позволяет изготавливать структуры с высотой рельефа порядка одного микрометра [3]. Однако такие значения высоты

для ряда применений оказываются недостаточными [7, 8]. Ограничение высоты при формировании рельефа под воздействием электрического поля с последующим травлением связано с относительно небольшой толщиной модифицируемого постоянным электрическим полем слоя под поверхностью стекла. Большие высоты рельефа могут быть обеспечены лишь горячей штамповкой материала. В связи с этим представляет интерес модификация физико-химических свойств стекол лазерным излучением. В этом случае толщина прорабатываемой области может быть существенно больше (зависит от рабочей длины волны лазера). Результатом воздействия лазерного излучения может быть изменение структуры материала либо непосредственно приводящее к изменению его химической стойкости [9], либо приводящее к изменению других, помимо химической стойкости, свойств стекла после дополнительной термообработки [10]. Существенный интерес представляет пространственно-модулированная кристаллизация стекла, поскольку отличия в составе/свойствах стекла и образующихся кристаллитов способны обеспечить высокий контраст скоростей химического травления. Пространственная модуляция кристаллизационной способности может быть обеспечена в фоточувствительных стеклах, то есть в стеклах, которые кристаллизуются при тепловых обработках только после предварительного лазерного облучения (необлученные области после термообработок не кристаллизуются). В настоящем кратком сообщении представлены результаты работы, демонстрирующей возможность получения глубоких поверхностных рельефов заданной конфигурации на поверхности фоточувствительного стекла без использования “мокрой” литографии. Заданный рельеф формируется в цикле: лазерное “рисование” – двухступенчатая термообработка – химическое травление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовалось синтезированное стекло, которому было присвоено обозначение ФК, состав стекла ФК, вес. %: 75.55SiO_2 , $10.44\text{Li}_2\text{O}$, $5.33\text{Al}_2\text{O}_3$, $5.74\text{K}_2\text{O}$, $1.17\text{Na}_2\text{O}$, $0.24\text{Ag}_2\text{O}$, 0.085CeO_2 , $0.33\text{Sb}_2\text{O}_3$. Состав этого стекла близок к составам стекол для получения фотоситаллов. В основе разработки стекол такого типа лежат исследования С.Д. Стуке (S.D. Stucky) по фотоситаллизации оксидных стекол [11]. Эти стекла являются светочувствительными из-за присутствия в них ионов серебра и церия. Под действием УФ-облучения происходит восстановление ионов серебра с образованием атомов серебра, последующая термическая обработка стекла приводит к кластеризации атомов серебра (образованию наночастиц металлического серебра), а затем, при вторичной термообработке, к кристаллизации самого стекла, причем наночастицы серебра выполняют роль зародышей этой кристаллизации. Ионы церия в процессе образования металлического серебра выполняют роль доноров электронов.

Тип кристаллов, образующихся в стекле, зависит от состава и структуры стекла в соответствии с общими законами кристаллизации [12]. В облученном стекле ФК после первичной и вторичной термообработок происходит рост микрокристаллов метасиликата лития – Li_2SiO_3 . Результаты детальных экспериментальных исследований кристаллизации синтезированного стекла после воздействия лазерного излучения, включая режимы облучения и термообработок, данные оптической и рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии представлены нами в работе [13].

В настоящей работе для облучения стекол использовался лазер модели YFOA-5000 фирмы ООО “Авеста-Проект”, генерирующий излучение на длине волны 1030 нм, со следующими параметрами: длительность импульсов 200 фс, частота следования 60 МГц, максимальная энергия импульса 80 нДж. Лазерное излучение подавалось на генератор гармоник модели “ATGsG-O-1030” фирмы ООО “Авеста-Проект”, который преобразовывал исходное излучение в третью гармонику (длина волны 343 нм) с эф-

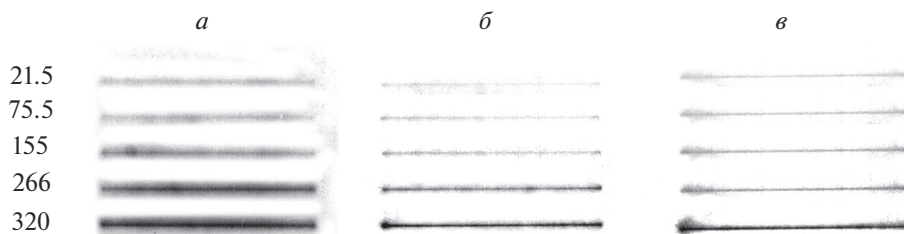


Рис. 1. Фотографии линий, полученных после лазерного облучения и первичной термообработки в течение часа при 500°C: скорость перемещения в процессе облучения 0.2 (*а*) и 1.6 мм/сек (*б*), после вторичной термообработки в течение 45 мин при 600°C, скорость перемещения 1.6 мм/сек (*в*). Цифры слева от линий указывают среднюю мощность лазера в мВт.

фективностью ~5%. Далее излучение поступало на микрообъектив “Thorlabs” LMU-15X-351 с параметрами: кратность 15×, числовая апертура 0.32, который был оптимизирован изготовителем для работы в спектральной области 340–370 нм. Образцы стекла ФК представляли собой пластины толщиной 1 мм, которые шлифовались и полировались по стандартной методике. Стеклопластинка располагалась в фокальной плоскости микрообъектива и размещалась на трехкоординатной моторизованной платформе “Thorlabs” МТЗ/М-Z8. Это обеспечивало как прецизионную фокусировку излучения на поверхность стекла, так и его перемещение по двум координатам в фокальной плоскости. При выполнении экспериментов варьировались скорость перемещения стеклянной пластинки вдоль одной координаты (линии) и средняя мощность лазерного излучения (параметры облучения линии). Скорость перемещения задавалась управляющей программой платформы, а средняя мощность излучения третьей гармоники определялась на основании показаний датчика XLP12-3S-H2-D0, отображаемых на мониторе 11MAESTRO. В проведенных экспериментах скорости перемещения образца составляли 0.2, 0.4, 0.8 и 1.6 мм/сек. Для каждой скорости проводилось облучение при средней мощности лазера 21.5, 75.5, 155, 266 и 320 мВт. Затем облученные образцы стекла были подвергнуты двухступенчатой термообработке: первичной термообработке при 500°C в течение одного часа и вторичной термообработке при 600°C в течение 45 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1*а, б* представлены линии после облучения и первичной термообработки. Видно, что интенсивность окраски, определяемая резонансом поверхностных плазмонов в наночастицах серебра, образующихся в облученной области после первой стадии термообработки, падает с увеличением скорости перемещения стеклянной пластинки и увеличивается с увеличением мощности лазерного излучения, т.е. определяется экспозицией образца. Результатом вторичной термообработки было некоторое увеличение контраста окрашенных областей, т.е. незначительное увеличение количества или размера наночастиц серебра, определяющих окрашивание облученных областей. Для иллюстрации на рис. 1*в* представлены микрофотографии серии линий для скорости перемещения 1.6 мм/с, полученные после вторичной термообработки. Видно, что яркость всех линий увеличилась по сравнению с рис. 1*б*. Образцы из других серий вели себя аналогичным образом.

Далее было проведено химическое травление подготовленных образцов в течение 15 мин в 4% водном растворе HF, в процессе травления раствор перемешивался со скоростью 120 об./мин. После травления были измерены глубины образовавшихся ка-

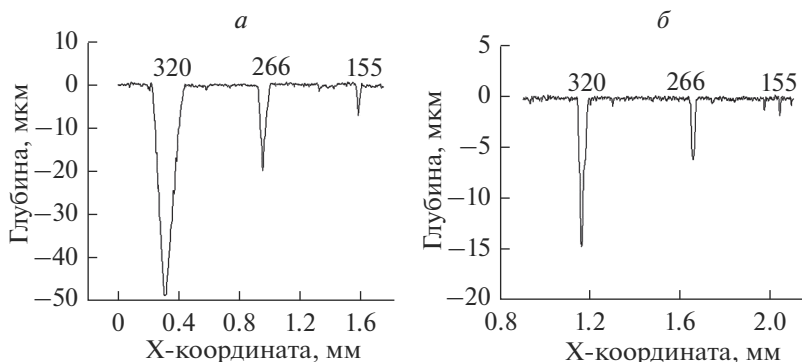


Рис. 2. Измеренные профили поверхности после травления образцов: скорость перемещения в процессе лазерного облучения 0.2 мм/с (а) и 1.6 мм/с (б). Средняя мощность лазера в мВт указана на рисунке.

навок. Глубины канавок, как и профили поверхностного рельефа образцов линий, измерялись профилометром TIME3220. Результаты измерений рельефа протравленных областей для нескольких образцов иллюстрируются рис. 2.

Для скорости перемещения 0.2 мм/с при увеличении средней мощности лазера с 155 до 320 мВт глубина канавок увеличивается с 8 до 49 мкм, а ширина с 0.03 до 0.3 мм; для скорости 1.6 мм/с глубина и ширина канавок при том же увеличении мощности изменяются с 2 до 15 мкм и с 0.01 до 0.03 мм соответственно. Видно, что глубина канавок, которые имеют преимущественно V-образный профиль, увеличивается с ростом экспозиции.

Таким образом, выбранный набор режимов дает возможность профилирования поверхности стекла ФК с глубиной рельефа вплоть до ~50 мкм. Глубина травления определяется степенью фотоситаллизации стекла, а заданный рисунок рельефа может быть реализован простым его “рисованием” на поверхности стекла лазерным лучом, при этом отпадает необходимость применения традиционной “мокрой” литографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представлены результаты по профилированию поверхности стекла. Показано, что индуцированная локальной модификацией стекла кристаллизация позволяет формировать рельеф глубиной от единиц до ~50 микрон, глубина определяется, в первую очередь, лазерной экспозицией стекла при его модификации. В этом случае более высокая по сравнению с исходным стеклом скорость травления закристаллизованной области определяет глубину формируемого рельефа. Заданная конфигурация поверхностного рельефа может быть нарисована лазерным “пером” (лучом), что не требует использования “мокрой” литографии.

Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования за поддержку исследований в рамках проекта FSRM-2020-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brunkov P.N., Melekhin V.G., Goncharov V.V., Lipovskii A.A., Petrov M.I.* Submicron-resolved relief formation in poled glasses and glass-metal nanocomposites // *Technical Physics Letters*. 2008. V. 34. P. 1030–1033.
2. *Margulis W., Laurell F.* Interferometric study of poled glass under etching // *Optics Letters*. 1996. V. 21. P. 1786–1788.

3. *Reduto I., Kamenskii A., Brunkov P., Zhurikhina V., Svirko Y., Lipovskii A.* Relief micro- and nano-structures by the reactive ion and chemical etching of poled glasses // *Optical Materials Express*. 2019. V. 9. P. 3059–3068.
4. *Takagi H., Miyazawa S., Takahashi M., Maeda R.* Electrostatic imprint process for glass // *Applied Physics Express*. 2008. V. 1. P. 024003.
5. *Ikutame N., Kawaguchi K., Ikeda H., Sakai D., Harada K., Funatsu S., Nishii J.* Low-temperature fabrication of fine structures on glass using electrical nanoimprint and chemical etching // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 114. P. 083514.
6. *Andreyuk A., Albert J.* Field-assisted patterned dissolution of silver nanoparticles in phosphate glass // *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 116. P. 113106.
7. *Glaser T., Schroter S., Pohlmann R., Fuchs H.-J., Bartel H.* High-efficiency binary phase-transmission-grating using e-beam lithography // *Journal of Modern Optics*. 1998. V. 45. P. 1487–1494.
8. *Gupta S., Ramesh K., Ahmed S., Kakka V.* Lab-on-chip technology: A review on design trends and future scope in biomedical applications // *International Journal of Bio-Science and Bio-Technology*. 2016. V. 8. P. 311–322.
9. *Qi J., Wang Z., Xu J., Lin Z., Li X., Chu W., Cheng Y.* Femtosecond laser induced selective etching in fused silica: optimization of the inscription conditions with a high-repetition-rate laser source // *Optics Express*. 2018. V. 26. P. 29669–29678.
10. *Witcher J.J., Reichman W.J., Fletcher L.B., Troy N.W., Krol D.M.* Thermal annealing of femtosecond laser written structures in silica glass // *Optical Materials Express*. 2013. V. 3. P. 502–510.
11. *Photorefractive Glasses* // *Photosensitive Glass and Glass-Ceramics*. CRC Press, 2016. P. 67–94.
12. *Lipovskii A.A., Tagantsev D.K., Tatarintsev B.V., Vetrov A.A.* The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: Crystal motifs in glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 318. P. 268–283.
13. *Moroz A.Y., Babich E.S., Kaasik V.P., Lipovskii A.A., Melekhin V.G., Redkov A.V., Tagantsev D.K.* Laser-induced optical nonlinearity in a Li-rich glass // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2086. P. 012024.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. Т. А. Цыганова^{1, 2, *}, М. А. Гирсова¹, О. А. Пшенко¹, Л. Н. Куриленко¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский Научный центр РАН,
Университетская наб., 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.08.22 г.

После доработки 04.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В статье представлены результаты исследования оптических свойств цезийсодержащих кварцоидных стекол (КС НФФ-Cs), полученных в результате термической обработки высококремнеземных пористых стекол (ПС), импрегнированных водными растворами CsNO₃. Установлено, что введение цезия в состав высококремнеземных кварцоидных стекол (КС НФФ) привело к появлению полос поглощения при 332, 384, 388, 442, 492, 565, 567, 583, 586, 621, 635, 695, 696, 703 нм, которые связаны с поглощением атомов цезия. Введение цезия в состав стекла привело к уменьшению оптической плотности КС НФФ-Cs на 15–20% по сравнению с КС НФФ и к увеличению показателя преломления. Максимальное увеличение показателя преломления синтезированных кварцоидных стекол, содержащих цезий, составило 0.002 (КС НФФ n_D – 1.4605, КС НФФ-Cs n_D – 1.4625) для условий пропитки ПС 0.6 М CsNO₃ в течение 3 сут.

Ключевые слова: пористые стекла, кварцоидные стекла, импрегнирование, цезий, оптическая плотность, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0132665122600443

ВВЕДЕНИЕ

Исследование стекол, содержащих цезий, обусловлено практическим использованием этих материалов в качестве оптических волноводов [1], сцинтилляционных детекторов [2, 3], а также поиском новых материалов с уникальными свойствами. В представляемой работе сообщается о результатах изучения оптических свойств (оптическая плотность и показатель преломления) высококремнеземных кварцоидных стекол, легированных малыми добавками фтора и фосфора, содержащих цезий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземные ПС были получены в результате кислотной проработки (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ состава 6.8Na₂O·22.1B₂O₃·70.4SiO₂·0.19P₂O₅·0.52F (мол. %) [4] с заводской т.о. 550°C – 40 ч по известной методике [5] в виде плоскопараллельных пластин (толщина 2 мм). Полученные ПС НФФ состава 0.17Na₂O·5.96B₂O₃·93.75SiO₂·0.07P₂O₅·0.05F (мас. %) [4] пропитывали водными растворами CsNO₃ с концентрацией 0.3–0.6 М в течение 1–3 сут. При приготовлении рас-

Таблица 1. Содержание цезия и показатель преломления синтезированных кварцойдных стекол КС НФФ и КС НФФ-Cs

Обозначение образца	Показатель преломления n_D	Содержание цезия (в пересчете на оксид цезия) Cs_2O , мас. %
КС НФФ	1.4605	–
КС НФФ-Cs 0.3 М $CsNO_3$ – 3 сут.	1.4611	0.87
КС НФФ-Cs 0.6 М $CsNO_3$ – 3 сут.	1.4625	1.73

творов для импрегнирования использовали цезий азотнокислый $CsNO_3$ (марка “х. ч.”, 99.8%).

Пропитанные ПС НФФ затем были подвергнуты термической обработке в муфельной печи СНОЛ-3/10 (“Лаб-Терм”, Россия) до схлопывания пор (до 850°C) по скорректированному многостадийному температурно-временному режиму, разработанному исследователями [6], с получением образцов кварцойдных стекол КС НФФ и КС НФФ-Cs.

Содержание цезия в КС НФФ-Cs определялось методом пламенной фотометрии (спектрометр “iCE 3000 Series” производства Thermo Fisher Scientific, США). Погрешность определения цезия составляла 3 отн. %.

Для измерения показателя преломления кварцойдов использовали лабораторный рефрактометр ИРФ 454-Б2М (производство ОАО “Комз”, г. Казань). Предел допускаемой абсолютной погрешности прибора составляет $\pm 1 \times 10^{-4}$. Измерение образцов в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1.8 ± 0.01 мм проводили по методике измерения n_D твердых тел с использованием бромнафталина¹ на D-линии (характеристической длине волны $\lambda = 589.3$ нм) в проходящем свете. Измерения проводили трижды на каждом из двух образцов стекла одного состава.

Оптическая плотность образцов измерялась с помощью спектрофотометра СФ-2000 (производство ОКБ “Спектр”) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Наименьший спектральный разрешаемый интервал – 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–1100 нм – ± 0.8 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания цезия (в пересчете на Cs_2O) и показателя преломления n_D кварцойдов приведены в табл. 1. Результаты исследования оптической плотности представлены на рис. 1.

Исследование показателя преломления для отдельных образцов показало, что для выбранных условий синтеза введение ионов цезия в КС НФФ привело к увеличению показателя преломления КС НФФ-Cs с увеличением содержания цезия в кварцойдных стеклах (табл. 1). Максимальное увеличение n_D при содержании в кварцойдах Cs_2O 1.73 составляет 0.002 по сравнению с образцами, не прошедшими пропитку на этапе ПС.

¹ Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 2 изд. Л.: Химия, 1974. 400 с.

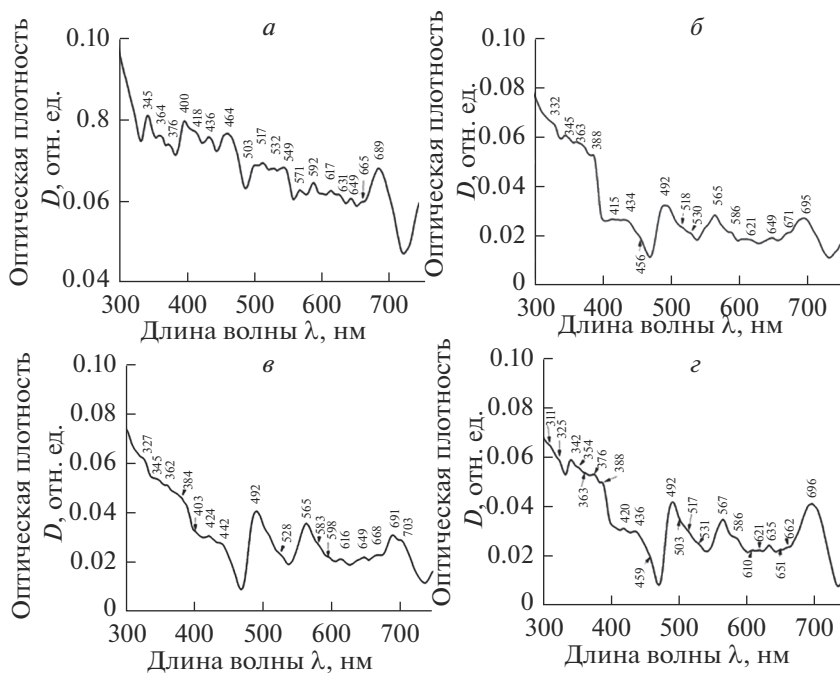


Рис. 1. Оптическая плотность D кварцовидных стекол КС НФФ-Сs в зависимости от условий пропитки ПС НФФ (диапазон длин волн 300–750 нм): КС НФФ (без пропитки) (а), КС НФФ-Сs (0.3 М CsNO_3 – 1 сут) (б), КС НФФ-Сs (0.3 М CsNO_3 – 3 сут) (в), КС НФФ-Сs (0.6 М CsNO_3 – 3 сут) (г).

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности (в диапазоне 300–750 нм) синтезированных кварцовидных стекол в зависимости от их состава.

Для образцов КС НФФ (без пропитки) характерно наличие полос при 345, 364, 376, 400, 418, 436, 464, 503, 517, 532, 549, 571, 592, 617, 631, 649, 665, 689 нм, которые могут быть связаны с присутствием наноструктурированных микрокристаллических фаз и неоднородностей в стекле, а также начавшимся процессом кристаллизации стекла [7–9].

Аналогичные полосы поглощения были обнаружены у КС НФФ-Сs, содержащих цезий, в спектральном диапазоне 311–691 нм, которые, возможно, связаны с рэлеевским рассеянием на неоднородностях в матрице стекла и наличием наноструктурированных микрокристаллических фаз [8, 9].

Перечень характерных полос поглощения, связанных с атомами цезия в исследуемом стекле приведен в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение цезия методом импрегнирования высококремнеземных ПС и последующего их спекания в состав высококремнеземных кварцовидных стекол привело к изменению оптических свойств, а именно к уменьшению оптической плотности на 15–20% в видимой части спектра (380–780 нм) и увеличению показателя преломления (максимальное увеличение на 0.002) для условий пропитки ПС 0.6 М CsNO_3 в течение 3 сут.

Таблица 2. Полосы поглощения (в диапазоне $\lambda = 300\text{--}750$ нм), обнаруженные у синтезированных кварцоидных стекол КС НФФ-Сs в зависимости от их состава

λ , нм	Электронный переход	Ссылка
332	$6S_{1/2} \rightarrow 11P_{3/2}$	[10]
384	$6S_{1/2} \rightarrow 7D_{5/2,3/2}$	[11]
388	$6S_{1/2} \rightarrow 8P_{3/2,1/2}$ $6s^2S \rightarrow 8p^2P^0$	[10], [11], [12] [15], [16]
442	$6S_{3/2} [3/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [3/2]$ $6S_{1/2} \rightarrow 6D_{5/2,3/2}$	[13] [11]
492	$5D_{3/2} [1/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [5/2]$	[13]
565, 567	$6p^2P^0 \rightarrow 9d^2D$ $6P_{1/2} \rightarrow 9D_{3/2}$	[15], [16] [10], [14]
583	$6P_{1/2} \rightarrow 10S_{1/2}$ $6S_{3/2} [3/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [5/2]$ $6p^2P^0 \rightarrow 10s^2S$	[10] [13] [15], [16]
586	$6P_{3/2} \rightarrow 9D_{5/2}$ $6p^2P^0 \rightarrow 9d^2D$	[10], [14] [15], [16]
621	$6p^2P^0 \rightarrow 8d^2D$	[15], [16]
635	$6P_{3/2} \rightarrow 8D_{5/2}$ $6p^2P^0 \rightarrow 9s^2S$ $6P_{1/2} \rightarrow 9S_{1/2}$	[10], [14] [16] [10]
695, 696	$5D_{3/2} [7/2]^0 \rightarrow 6P_{3/2} [5/2]$ $6p^2P^0 \rightarrow 6d^2D$ $6p^2P^0 \rightarrow 7d^2D$ $6P_{3/2} \rightarrow 7D_{3/2}$	[13] [16] [15] [10]
703	Триpletная диффузная полоса поглощения	[17], [18], [19]

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (гос. регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grujic K., Hellesø O.G., Wilkinson J.S. Optical propulsion of microspheres along a channel waveguide produced by Cs⁺ ion-exchange in glass // Optics Communications. 2004. V.5. P. 227–235.
2. Piuз F. Defect diffusion assisted formation of cesium metal clusters in cesium halide thin films // Journal of Taibah University for Science. 2017. V. 11. P. 1238–1244.
3. Kagami K., Fujimoto Y., Koshimizu M., Yanagida T., Shinozaki K., Asai K. Photoluminescence and scintillation properties of Al(PO₃)₃–CeCl₃–CsCl–CsPO₃ glass scintillators // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 4488–4493.
4. Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфор-содержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41. [Antropova T.V., Kalinina S.V., Kostyрева T.G., Drozdova I.A., Anfimova I.N. Peculiarities of the fabrication process and the structure of porous membranes based on two-phase fluorine- and phosphorus-containing sodium borosilicate glasses // Glass Physics and Chemistry. 2015. V. 41. P. 14–25.]
5. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б.Г. Варшала // Л.: Наука. 1991. 276 с. [Mazurin O.V., Roskova G.P., Aver'yanov V.I., and Antropova T.V. Dvukhfaznye stekla: Struktura, svoistva, primenenie

- (TwoPhase Glasses: Structure, Properties, and Applications), Leningrad: Nauka, 1991. (in Russian)]
6. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцодного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.*; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. — № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. — 17 с.: ил. [Antropova, T.V., Girsova, M.A., Anfimova, I.N., Golovina, G.F., Kurilenko, L.N., and Firsov S.V., Production method of luminescent bismuth-containing quartz-like material based on high-silica porous glass, RU Patent no. 2605711.]
 7. *Drozdova I., Antropova T.* Features of the structure of phase-separated and porous borosilicate glasses with/without an impurity of fluorid-ions according to electron microscopy // *Optica Applicata*. 2008. V. XXXVIII. № 1. P. 17–24.
 8. *Antropova T., Drozdova I.* Sintering of optical porous glasses // *Optica Applicata*. 2003. V. XXXIII. No. 1. P. 13–22.
 9. *Antropova T.V., Drozdova I.A.* The influence of thermal treatment of the porous glass plates on the character of their scattering in visible spectral region // *Optica Applicata*. 2010. V. XL. № 2. P. 285–291.
 10. *Grechikjin L.I., Skutov D.K.* Using the broadening and shifts of the spectral lines of cesium for the concentrations of charged particles and neutral atoms in a DC ARC plasma // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. 1966. V. 4. № 5. P. 381–388.
 11. *Ban T., Skenderovi'c H., Ter-Avetisyan S., Pichler G.* Absorption measurements in dense cesium vapor using a UV–violet light-emitting diode // *Appl. Phys. B*. V. 72. 2001. P. 337–341.
 12. *Vdovic' S., Sarkisyan D., Pichler G.* Absorption spectrum of rubidium and cesium dimers by compact computer operated spectrometer // *Optics Communications*. 2006. V. 268. P. 58–63.
 13. *Smirnov Yu.M.* Formation of excited cesium ions in collision of electrons with cesium iodide molecules // *J. Applied Spectroscopy*. 1999. V. 66. № 3. P. 336–343.
 14. *Baksh F.G., Gavrish S.V., Kaplan V.B., Lapshin V.F., Martsinovskiy A.M.* Study of the Optical Properties of a Pulse-Periodic High-Pressure Cesium Discharge // *Plasma Physics Reports*. 2010. V. 36. № 13. P. 1199–1202.
 15. *Smirnov Yu.M.* Dissociative excitation of a cesium atom in collision of slow electrons with CsF molecules // *J. Applied Spectroscopy*. 1997. V. 64. № 1. P. 16–21.
 16. *Smirnov Yu.M.* Dissociative excitation of the cesium atom in e–CsCl collisions // *Tech. Phys.* 1999. V. 44. № 1. P. 26–30.
 17. *Pichler G, Milošević S., Vega D., Beuc R.* Diffuse bands in the visible absorption spectra of dense alkali vapours // *J. Phys. B.: At. Mol. Phys.* 1983. V. 16. P. 4619–4631.
 18. *Vadla C., Horvatic V., Niemax K.* Accurate determination of the atomic number density in dense Cs vapors by absorption measurements of Cs₂ triplet bands // *Appl. Phys. B*. 2006. V. 84. P. 523–527.
 19. *Horvatic B., Beuc R., Movre M.* Numerical simulation of dense cesium vapor emission and absorption spectra // *Eur. Phys. J. D*. 2015. V. 69. P. 113–117.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $GdFeO_3-SrO$ ПРИ 1200–1400°C

© 2022 г. Е. А. Тугова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194071 Россия

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

Поступила в редакцию 09.06.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Изучены фазовые соотношения в субсолидусной области системы $GdO_{1.5}-FeO_{1.5}-SrO$ при 1200–1400°C на воздухе. Показано образование трех сложных перовскитоподобных оксидов: $GdSr_2FeO_5$, $GdSrFeO_4$, $Gd_2SrFe_2O_7$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии. Указанные соединения лежат на бинарном сечении $GdFeO_3-SrO$ системы $GdO_{1.5}-FeO_{1.5}-SrO$, из которых последние два оксида образуют гомологический ряд $Gd_nSrFe_nO_{3n+1}$, где $n = 1, 2$. Впервые в условиях твердофазного синтеза при термической обработке смеси исходных оксидов гадолиния, железа(III), карбоната стронция при 1200°C в течение 5 ч получено соединение $GdSr_2FeO_5$, кристаллизующееся в структурном типе Cs_3CoCl_5 (пр. гр. $I4/mcm$). Определен механизм его формирования: лимитирующей стадией является реакция взаимодействия двух оксидов Gd_2SrO_4 и $Sr_3Fe_2O_6$, кристаллизующихся в близких структурных типах. Показано, что феррит $GdSr_2FeO_5$ устойчив в интервале исследуемых температур 1200–1400°C на воздухе.

Ключевые слова: система $GdO_{1.5}-FeO_{1.5}-SrO$, фазовые равновесия, ферриты редкоземельных элементов, механизмы формирования, твердофазные химические реакции

DOI: 10.31857/S0132665122600303

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно проводятся исследования по синтезу и изучению перовскитоподобных соединений [1–5]. Практический интерес представляют ферриты с перовскитоподобной структурой [4, 6–10]. Поэтому закономерен рост исследований, направленных на поиск и получение новых перовскитоподобных железосодержащих соединений, в том числе слоистых оксидов сложного состава, обладающих ценными физико-химическими характеристиками [7–10]. Анализ работ, посвященных, в частности, синтезу ферритов со слоистым строением, показал отсутствие в литературе данных о формировании и устойчивости многих однослойных и двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера, существование которых априорно можно было бы предположить. Связано ли то, что в литературе отсутствуют данные о перечисленных соединениях со сложностями синтеза, например, по кинетическим причинам, или с невозможностью синтеза их по термодинамическим причинам – не ясно. Указанные причины инициируют исследование фазовых равновесий в системах $Ln_2O_3-MO-Fe_2O_3$ ($Ln = PЗЭ$; $M = Mg, Ca, Sr, Ba$), в которых образуются рассматриваемые сложные перовскитоподобные оксиды [11–20]. Наиболее широко в литературе отражены работы по изучению систем $Ln_2O_3-SrO-Fe_2O_3$, содержащие легкие лантаноиды ($Ln = La-Eu$)

[12–14, 16–20]. Единичные работы содержат данные о фазах, образующихся в системах Ln_2O_3 –SrO– Fe_2O_3 ($Ln = Gd$ –Ho) [11, 15]. К настоящему времени известны несколько работ, в которых изучались фазовые соотношения в системе Gd_2O_3 –SrO– Fe_2O_3 [11, 15]. Система исследовалась авторами при относительно невысоких значениях температур – 960°C [15] и 1100°C [11]. В работе [15], отражающей субсолидусные отношения в системе Gd_2O_3 –SrO– Fe_2O_3 при 960°C, показано образование восьми соединений, формирующихся в частных разрезах Gd_2O_3 –SrO, SrO– Fe_2O_3 , Gd_2O_3 – Fe_2O_3 : $Sr_7Fe_{10}O_{22}$, $SrFeO_{2.86}$, $Sr_3Fe_2O_6$, $SrFe_{12}O_{19}$, $SrFe_2O_5$, $GdFeO_3$, $Gd_3Fe_5O_{12}$, $SrGd_2O_4$. Согласно данным рассматриваемой работы, ни одного тройного соединения зафиксировано не было. Авторами другой работы [11] установлено образование четырех типов пероскитоподобных твердых растворов с узкими областями устойчивости: $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.30$ и $0.80 \leq x \leq 1.00$), $Sr_{2-y}Gd_yFeO_{4-\delta}$ ($y = 0.75$ – 0.80), $Sr_{3-z}Gd_zFe_2O_{7-\delta}$ ($z = 0$ – 0.3 и $z = 1.9$) и $Sr_{4-r}Gd_rFe_3O_{10-\delta}$ ($r = 0.8$) при 1100°C на воздухе. Отдельные публикации отражают особенности процессов формирования сложных оксидов $(GdFeO_3)_n$ SrO, где $n = 1, 2$ со строением фаз Руддлсдена–Поппера [10, 22–26] и твердых растворов общих формул $Gd_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$, $Gd_{1-x}Sr_{1+x}FeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$ [9, 21, 27] с более широкими областями гомогенности, чем описаны в [11, 15], образующихся в рассматриваемой системе при температурах выше 1000°C. В частности, было показано [23], что в условиях твердофазного синтеза получение $GdSrFeO_4$ затруднено формированием нецелевого продукта – двухслойной фазы со строением Руддлсдена–Поппера $Gd_2SrFe_2O_7$. Образование более устойчивых фаз, локализованных в системах Ln_2O_3 –MO– B_2O_3 ($Ln = PЗЭ$; $M = Mg, Ca, Sr, Ba$; $B = Al, Fe, Co$), как было показано в работах [23, 28, 29], является причиной, затрудняющей получение целевых продуктов синтеза $LnMBO_4$.

В связи с подобной особенностью твердофазного синтеза, в частности однослойных фаз Руддлсдена–Поппера $LnMBO_4$ ($Ln = PЗЭ$; $M = Mg, Ca, Sr, Ba$; $B = Al, Fe, Co$), избежать образования побочных устойчивых продуктов можно только изменением схемы протекания реакции, например, использованием других исходных компонентов, изменяя степень дисперсности реагентов и уровень гомогенности реакционной композиции, введением гетерофазных добавок, небольшого избытка того или иного реагента и др. способами, приводящими к изменению последовательности и вида образующихся промежуточных продуктов твердофазного взаимодействия.

Отсутствие систематизации данных о сосуществовании и устойчивости соединений, формирующихся, особенно в области, обогащенной SrO, тройной системы $GdO_{1.5}$ –SrO– $FeO_{1.5}$ при температурах выше 1100°C, определяет интерес к более подробному исследованию данной системы. Настоящая работа направлена на изучение возможных фазовых соотношений в субсолидусной области системы $GdO_{1.5}$ –SrO– $FeO_{1.5}$ в интервале температур 1200–1400°C на воздухе. Исследования данной работы ориентировались на изучение устойчивости фаз, формирующихся в псевдобинарном разрезе $(1-x)GdFeO_3$ – $xSrO$ ($x > 0.33$) (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез целевых составов, расположенных на бинарном разрезе $GdFeO_3$ –SrO системы $GdO_{1.5}$ –SrO– $FeO_{1.5}$, осуществлялся методом твердофазных химических реакций из оксидов Gd_2O_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция $SrCO_3$. Предварительно реагенты прокаливали в течение 2 ч: Gd_2O_3 – при 1000°C, $SrCO_3$, Fe_2O_3 – при 300°C. Поправка на декарбонизацию $SrCO_3$ была рассчитана по термогравиметрическим данным [23, 24]. Смеси реагентов, отвечающие стехиометрии синтезируемых целевых составов, после

Таблица 1. Номинальный (по синтезу) и реальный (по анализу) состав образцов системы GdO_{1.5}–SrO–FeO_{1.5}

Номинальный состав, мол. %	Количественное содержание фаз
65.6GdFeO ₃ ·34.4SrO	100.0% GdSrFeO ₄
60.0GdFeO ₃ ·40.0SrO	34.0 мол. % GdSr ₂ FeO ₅ 66.0 мол. % GdSrFeO ₄
50.0GdFeO ₃ ·50.0SrO	84.0 мол. % GdSr ₂ FeO ₅ 16.0 мол. % SrO

Таблица 2. Результаты элементного и фазового состава смеси SrO : GdO_{1.5} : FeO_{1.5} = 1.05 : 1 : 1, термически обработанной при 1200 и 1400°C

Температура обработки, °C	Элементный состав анализируемых областей, мол. %			Фазовый состав анализируемых областей
	FeO _{1.5}	SrO	GdO _{1.5}	
1200	30.12	32.57	37.31	GdSrFeO ₄
	42.92	50.18	6.84	Sr ₃ Fe ₂ O ₆
	40.08	47.68	12.24	
	24.30	45.54	30.16	GdSr ₂ FeO ₅
	25.13	45.98	28.89	
	3.37	4.77	91.86	Gd ₂ O ₃
1400	2.42	6.02	91.56	
	32.66	35.00	32.34	GdSrFeO ₄
	32.13	34.85	33.02	GdSrFeO ₄ /Gd _{0.95} Sr _{1/05} FeO _{4+δ}
	33.65	34.40	31.95	
	33.05	34.80	32.15	

* Жирным шрифтом выделен состав по площади.

гомогенизации в воде, высушивались, прессовались и обжигались в режиме изотермического отжига–закалки при 1200–1400°C на воздухе в течение 5 и 35 ч.

Фазовый состав и последовательность фазовых превращений образцов системы GdO_{1.5}–SrO–FeO_{1.5} были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение). Считали, что равновесие достигнуто, когда рентгеновские дифрактограммы последовательно нагретых образцов разреза GdFeO₃–SrO не показали никаких дальнейших изменений. Расчет условных концентраций, сводящийся к сравнению образца с эталонами по интенсивностям, и параметров элементарной ячейки оксида GdSrFeO₄, построение теоретической рентгеновской дифрактограммы GdSr₂FeO₅ выполнены с помощью пакета программ PDWin 4.0. Угловая поправка проведена с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве стандарта использовался α-Si. При построении теоретической рентгеновской дифрактограммы GdSr₂FeO₅ за основу были взяты данные о пространственной группе – *I4/mcm* класса соединений Cs₃CoCl₅, сведения о типе и координатах атомов *x/a*, *y/b*, *z/c*, заселенности структурных позиций (*G*) элементов Gd³⁺, Sr²⁺, Fe³⁺, O²⁻ (табл. 3) [30–32].

Элементный состав образца, в который сверх стехиометрии соединения GdSrFeO₄ добавлен 5 мол. % избыток карбоната стронция в пересчете на SrO, анализировали с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгенов-

Таблица 3. Общие данные, химический состав, атомные параметры для фазы $GdSr_2FeO_5$ по данным работы [30, 41–43]

Фаза: $GdSr_2FeO_5$						
Химическая формула: $GdSr_2FeO_5$						
Сингония: Тетрагональная. Пространственная группа: $I4/mcm$, $a = 6.819 \text{ \AA}$, $c = 11.197 \text{ \AA}$.						
Число формульных единиц: 4						
Атомные параметры						
Эл. 1	Эл. 2	G_1	G_2	x/a	y/b	z/c
Gd^{3+}	Sr^{2+}	0.50	0.50	0.32144(5)	0.17856(5)	0
Sr^{2+}		1.00		0	0	0.25
Fe^{3+}		1.00		0.5	0	0.25
O_1^{-2}		1.00		0	0	0
O_2^{-2}		1.00		0.14496(43)	0.35504(43)	0.14216(32)

ской спектроскопии с использованием электронного микроскопа Quanta 200 в комплексе с рентгеновским микроанализатором. Содержание элементов, нормированное на 100%, вычислено с помощью параметра ZAF-коррекции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа образцов системы $65.6GdFeO_3 \cdot 34.4SrO$ (рис. 1), полученных термообработкой смеси оксидов Gd_2O_3 , Fe_2O_3 и $SrCO_3$, в которую сверх стехиометрии соединения $GdSrFeO_4$ добавлен 5 мол. % избыток карбоната стронция в пересчете на SrO , при $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ в течение 5 ч свидетельствуют о формировании оксидов $SrFeO_{3-\delta}$, $Sr_3Fe_2O_6$, $GdSrFeO_4$ и об остаточном количестве непрореагировавшего оксида гадолиния Gd_2O_3 . Данные сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом фаз (табл. 2) также свидетельствуют о многостадийном процессе образования $GdSrFeO_4$ в смеси $SrO : GdO_{1.5} : FeO_{1.5} = 1.05 : 1 : 1$, состоящем из процессов образования промежуточной фазы: $Sr_3Fe_2O_6$. Согласно приведенным данным микроанализа в смеси, полученной при 1200°C , формируется фаза $GdSr_2FeO_5$ (табл. 2). Отметим отсутствие в работах, посвященных исследованию фазовых равновесий в рассматриваемой трехкомпонентной системе, данных об образовании $GdSr_2FeO_5$. Упоминание об оксиде $GdSr_2FeO_5$ было сделано в работах [30–32], в которых приведены параметры элементарных ячеек ряда сложных ферритов $LnSr_2FeO_5$ ($Ln = P3\Theta$). Немногочисленные сведения [30–33] о ферритах общей формулы $LnSr_2FeO_5$ позволяют относить рассматриваемые фазы к классу перовскитоподобных оксидов.

Дальнейшее увеличение температуры и продолжительности обжига смеси $SrO : GdO_{1.5} : FeO_{1.5} = 1.05 : 1 : 1$ до 1400°C в течение 5 и 35 ч приводит к получению, согласно данным рентгенофазового и элементного анализа (рис. 1, табл. 1, 2), практически однофазного близкого по стехиометрии к оксиду $GdSrFeO_4$ состава: $Gd_{0.95}Sr_{1.05}FeO_{4+\delta}$. По данным рентгеноструктурных исследований параметры элементарной ячейки $Gd_{0.95}Sr_{1.05}FeO_{4+\delta}$, полученного термической обработкой при 1400°C в течение 35 ч составили: $a = 3.8470(1) \text{ \AA}$, $c = 12.415(1) \text{ \AA}$, $V = 183.74 \text{ \AA}^3$. Рассчитанные значения параметров кристаллической структуры рассматриваемого оксида находятся в хорошем согласии с данными разных авторов, определивших структурные

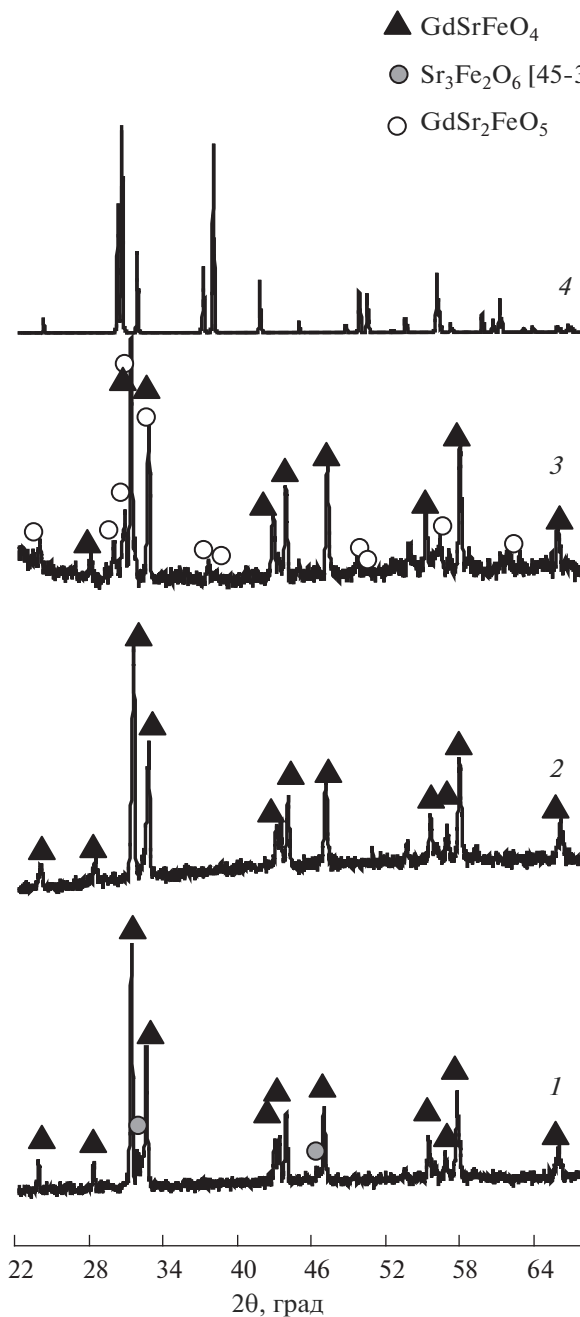


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов псевдобинарного разреза $65.6\text{GdFeO}_3\text{--}34.4\text{SrO}$ (1, 2) и $60.0\text{GdFeO}_3\text{--}40.0\text{SrO}$ (3), после термической обработки при температурах, °С: 1) 1200, 2) 1400, 3) 1400, 4) теоретическая рентгеновская дифрактограмма фазы $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ приведена для сравнения.

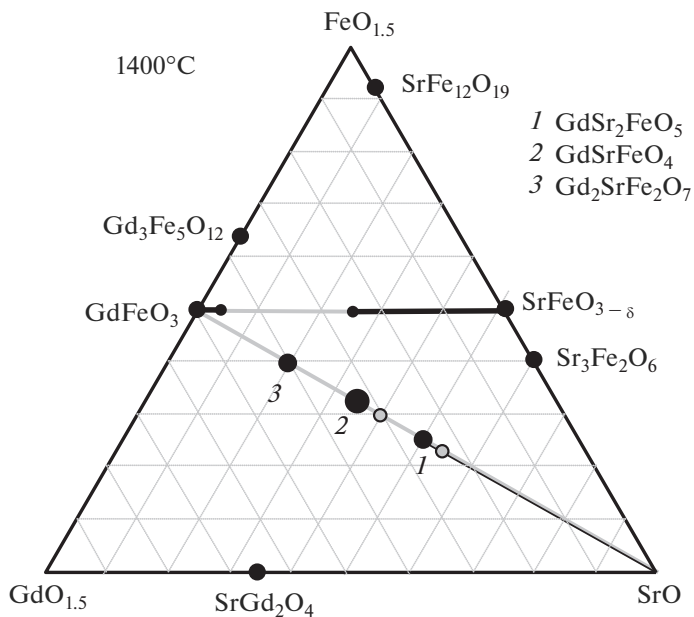


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая субсолидусные фазовые соотношения в системе $GdO_{1.5}-SrO-FeO_{1.5}$ на воздухе при $1400^{\circ}C$.

параметры однослойного перовскитоподобного феррита $GdSrFeO_4$ и твердых растворов на его основе, кристаллизующихся в структурном типе K_2NiF_4 [6, 10, 22, 25, 34]. Фиксируемые во всех образцах методом рентгенофазового анализа и методом электронной сканирующей микроскопии с элементным микроанализом соединения, образующиеся при термообработке исходных составов, содержащих некоторый избыток SrO по сравнению со стехиометрией соединения $GdSrFeO_4$, расположены в области $GdO_{1.5}-SrO-SrFeO_{3-\delta}$ системы $GdO_{1.5}-SrO-FeO_{1.5}$ (рис. 2). Этот факт существенно изменяет схему фазообразования в системе $GdO_{1.5}-SrO-FeO_{1.5}$ по сравнению со случаем, когда исходный состав (67 мол. % $GdFeO_3$ –33 мол. % SrO) не содержит избытка SrO [23] и приводит к отсутствию образования нецелевой фазы $Gd_2SrFe_2O_7$ при получении продукта $GdSrFeO_4$.

Для подтверждения формирования оксида $GdSr_2FeO_5$, условия и механизм образования которого малоизвестны, была построена теоретическая рентгеновская дифрактограмма по методике, представленной в экспериментальной части. Расчет включал (табл. 3) использование рентгенодифрактометрических данных параметров элементарной ячейки, сведения о типе и координатах атомов $x/a, y/b, z/c$ $GdSr_2FeO_5$, взятых из работ [30–32]. Полученная теоретическая рентгеновская дифрактограмма по набору межплоскостных расстояний, углов, индексов отражений, подобна рентгеновской дифрактограмме изоструктурного оксида $EuSr_2FeO_5$ (база данных ICDD, № 27-840), кристаллизующегося в структурном типе Cs_3CoCl_5 .

Сравнение приведенных на рис. 1 теоретической рентгеновской дифрактограммы для $GdSr_2FeO_5$ и экспериментальных результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных термообработкой смеси, соответствующей соотношению компонентов $60.0GdFeO_3:40.0SrO$, в интервале температур $1200-1400^{\circ}C$, позволяет отметить полное

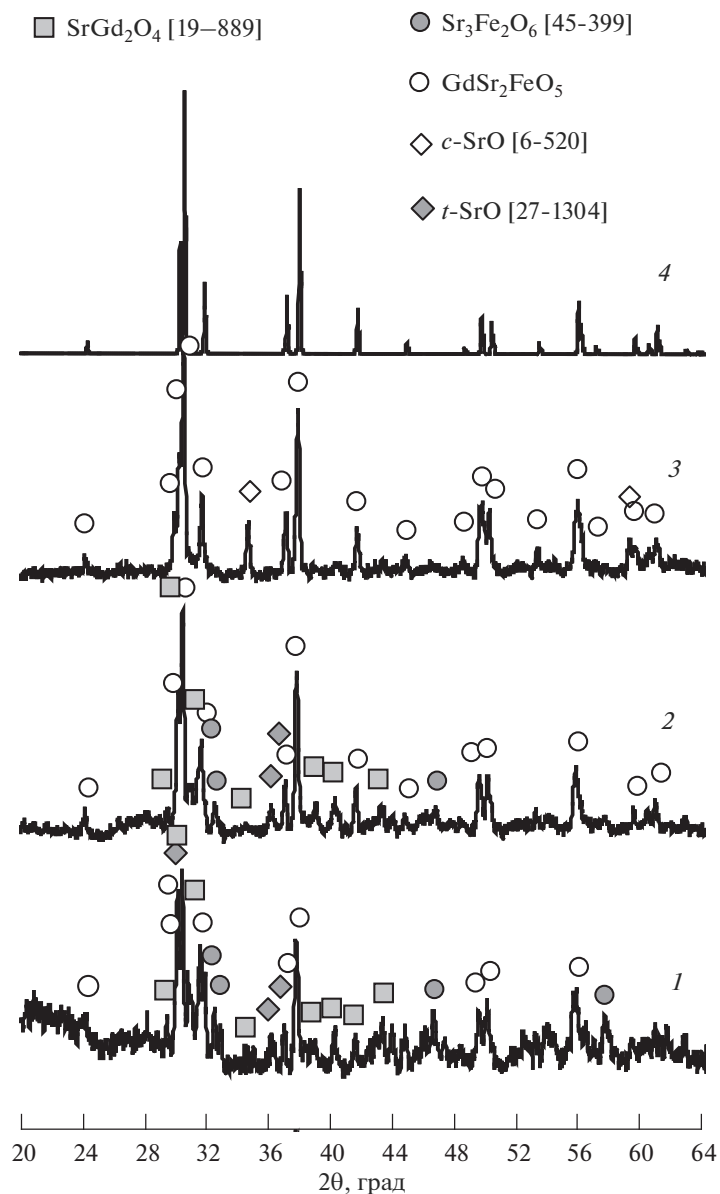


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образца псевдобинарного разреза $47\text{GdFeO}_3\text{--}53\text{SrO}$, после термической обработки при температурах, °С: 1) 1200, 2) 1300, 3) 1400, 4) теоретическая рентгеновская дифрактограмма фазы $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ приведена для сравнения.

соответствие рефлексов, относимых к набору характеристических линий для фаз $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ и GdSrFeO_4 . Указанный результат еще раз свидетельствует о получении фазы – $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ с перовскитоподобной структурой. Формирование $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ фиксируется при термической обработке смеси исходных оксидов гадолиния, желе-

за(III), стронция при 1200°C в течение 5 ч (рис. 1). По данным работы [20] изоструктурный оксид $\text{EuSr}_2\text{FeO}_5$ термически устойчив до температуры конгруэнтного плавления при $1540 \pm 15^\circ\text{C}$. На основании указанной работы [20], по-видимому, можно предположить устойчивое существование $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ в интервале температур 1200–1500°C.

Результаты рентгенофазового анализа образца, соответствующего соотношению компонентов $\text{GdFeO}_3 : \text{SrO} = 47 : 53$, свидетельствуют, что после термообработки на воздухе при 1200–1400°C, в рассматриваемой системе содержится смесь фаз SrO и $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$. Заметим некоторое отклонение состава от номинального (табл. 1), что может быть связано со возможными сложностями получения образцов, обогащенных SrO [20].

При температурах обработки равных 1200–1300°C (рис. 3), наряду с указанными оксидами фиксируются по данным рентгеновской дифракции фазы $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и SrGd_2O_4 , кристаллизующихся в структурных типах $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и CaFe_2O_4 , обладающих близким строением [35, 36]. Основываясь на данных рентгеновской дифракции можно предположить формирование $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$, проходящим за счет взаимодействия фаз $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ и SrGd_2O_4 . Отметим также фиксируемый переход SrO из тетрагональной модификации в кубическую при повышении температуры до 1400°C.

На рис. 2 в виде изобарно-изотермического сечения фазовой диаграммы $\text{GdO}_{1.5}\text{--SrO--FeO}_{1.5}$ на воздухе при 1400°C обобщены полученные ранее результаты исследования фазовых соотношений в субсолидусной области системы $\text{GdO}_{1.5}\text{--SrO--FeO}_{1.5}$ [23, 24, 27] и данные настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе $\text{GdO}_{1.5}\text{--SrO--FeO}_{1.5}$ установлено образование трех тройных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой: $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$, GdSrFeO_4 , $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, а также ограниченного ряда твердых растворов в псевдобинарном разрезе $\text{GdFeO}_3\text{--SrFeO}_{3-\delta}$. Показано, что изменение схемы протекания твердофазного синтеза GdSrFeO_4 позволяет предотвратить формирование нецелевой фазы, $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, получив однофазный целевой продукт. Показано образование GdSrFeO_4 с узкой областью гомогенности. Определено формирование оксида $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$, ранее практически не описанного в литературе, при термической обработке смеси исходных оксидов гадолиния, железа(III), карбоната стронция при 1200°C в течение 5 ч. Показано, что феррит $\text{GdSr}_2\text{FeO}_5$ устойчив в интервале исследуемых температур 1200–1400°C. Показано существование разрыва смесимости твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\alpha}$, существующего в интервале $0.05 \leq x \leq 0.51$ при 1400°C [27].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем чл.-корр. РАН В.В. Гусарову.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор сообщает об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yatoo M.A., Skinner S.J.* Ruddlesden-Popper phase materials for solid oxide fuel cell cathodes: A short review // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 56 (6). P. 3747–3754.

2. Ломанова Н.А. Фазы Ауривиллиуса Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3}; синтез, строение, свойства (обзор) // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 6. С. 665–677. [Lomanova N. A. Aurivillius phases Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti₃O_{3m+3}; synthesis, structure, and properties (a Review) // Russ. J. Inorgan. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 741–753].
3. Nirala G., Yadav D., Shail Upadhyay Sh. Ruddlesden–Popper phase A₂BO₄ oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric, and optical properties // Journal of Advanced Ceramics. 2020. V. 9 (2). P. 129–148.
4. Sokolova A.N., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Gusarov V.V. Photocatalytic properties of composites based on Y_{1-x}Bi_xFeO₃ (0 ≤ x ≤ 0.15) nanocrystalline solid solutions with a hexagonal structure // Nano-syst. Phys. Chem. Math. 2022. V. 13 (1). P. 87–95.
5. Ding P., Li W., Zhao H., Wu C., Zhao L., Dong B., Wang Sh. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells // J. Phys. Mater. 2021. V. 4 (2). 022002
6. Christopher J., Swamy C.S. Studies on the catalytic decomposition of N₂O on LnSrFeO₄ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, and Gd) // J. Mol. Catal. 1991. V. 68. P. 199–213.
7. Nguyen A.T., Phung V.D., Mittova V.O., Ngo H.D., Vo Th.N., Thi M.L. Le, Nguyen V.H., Mittova I. Ya, Le M.L.Ph., Ahn Y.N., Kim I.T., Nguyen T.L. Fabricating nanostructured HoFeO₃ perovskite for lithium-ion battery anodes via co-precipitation // Scripta Materialia. 2022. V. 207. 114259.
8. Tikhanova S.M., Lebedev L.A., Martinson K.D., Chebanenko M.I., Buryanenko I.V., Semenov V.G., Nevedomskiy V.N., Popkov V.I. The synthesis of novel heterojunction h-YbFeO₃/o-YbFeO₃ photocatalyst with enhanced Fenton-like activity under visible-light // New J. Chem. 2021. V. 45 (3). P. 1541–1550.
9. Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Serov Yu.M., Chislova I.V., Zvereva I.A. New mixed perovskite-type Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe₂O₇ catalysts for dry reforming of methane, and production of light olefins // Catalysis in Industry. 2017. V. 9. № 2. P. 162–169.
10. Singh S., Singh D. Effect of increasing Sr content on structural and physical properties of K₂NiF₄-type phase GdSrFeO₄ // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 3369–3376.
11. Khvostova L.V., Volkova N.E., Gavrilova L.Ya., Maignan A., Cherepanov V.A. Gd₂O₃–SrO–Fe₂O₃ system: The phase diagram and oxygen content in oxides // Materials Today Communications. 2021. V. 29. 102885.
12. Volkova N.E., Khvostova L.V., Galaida A.P., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and oxygen nonstoichiometry of the complex oxides in Sm – (Sr, Ba) – (Co, Fe) – O systems // Chimica Techno Acta. 2018. V. 5. № 1. P. 55–79.
13. Тугова Е.А. Фазовые трансформации в системе Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 6. С. 809–816; Tugova E.A. Phase transformations in the Nd₂SrAl₂O₇–Nd₂SrFe₂O₇ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 874–880.
14. Fossdal A., Einarsrud M.-A., Grande T. Phase relations in the pseudo-ternary system La₂O₃–SrO–Fe₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88 [7] P. 1988–1991.
15. Yang L.T., Liang J.K., Song G.B., Chang H., Rao G.H. Compounds and phase relations in the SrO–Fe₂O₃–CuO, SrO–Fe₂O₃–Gd₂O₃ and Gd₂O₃–Fe₂O₃–CuO ternary systems // J. Alloys Compd. 2003. V. 353. P. 301–306.
16. Тугова Е.А., Попова В.Ф., Зверева И.А., Гусаров В.В. Диаграмма состояния системы LaFeO₃–LaSrFeO₄ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 6. С. 923–926; Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A., Gusarov V.V. // Glass Physics and Chemistry. 2006. T. 32. № 6. С. 674–676.
17. Samaras D., Buisson G. Croissance dans le flux de monocristaux de SrNdFeO₄ et SrNd₂Fe₂O₇ // Journal of Crystal Growth. 1976. V. 32. № 3. P. 332–334.
18. Aksenova T.V., Volkova N.E., Maignan A., Cherepanov V.A. Phase equilibria in the Nd₂O₃–BaO–Fe₂O₃ system: Crystal structure, oxygen content, and properties of intermediate oxides // J. Am. Ceram Soc. 2022. V. 105. P. 3601–3612.
19. Aksenova T.V., Elkalashy S.I., Urusova A.S., Cherepanov V.A., Vakhromeeva A.E. Phase equilibria, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of complex oxides in the Nd₂O₃–SrO–Fe₂O₃ system // Journal of Solid State Chemistry. 2017. V. 251. P. 70–78.
20. Drogenik M., Kolar D., Golič L. Phase relations in the system SrO–Eu₂O₃–Fe₂O₃ and a new ternary phase Sr₂EuFeO₅ // Journal of the Less-Common Metals. 1974. V. 37. P. 281–284.
21. Числова И.В., Матвеева А.А., Волкова А.В., Зверева И.А. Золь-гель синтез наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 101–111. [Chislova I.V., Matveeva A.A., Volkova A.V., Zvereva I.A. Sol–Gel Synthesis of Nanostructured Perovskite-Like Gadolinium Ferrites // Glass Physics and Chemistry. 2011. V. 37. № 6. P. 653–660].
22. Отрепина И.В., Володин В.С., Зверева И.А., Лиу Д.-Ш. Исследование процесса образования оксида GdSrFeO₄ // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 4. С. 558–567. [Otrepina I.V., Volodina V.S., Zvereva I.A., Liu J.-Sh. Investigation of the formation of the GdSrFeO₄ oxide // Glass Phys. Chem. 2009. V. 35. P. 423–430].
23. Tugova E.A., Gusarov V.V. Peculiarities of layered perovskite-related GdSrFeO₄ compound solid state synthesis // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 5. P. 1523–1528.
24. Тугова Е.А. Механизмы твердофазного синтеза слоистых перовскитоподобных фаз Ln₂SrFe₂O₇ (Ln = La, Nd, Gd, Dy) // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. Вып. 11. С. 1792–1798. [Tu-

- gova E.A. Mechanisms of the solid-state synthesis of $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd, Dy) layered perovskite-related phases // Russ. J. Gen Chem. 2019. V. 89. № 11. P. 2295–2300].
25. Shimada M., Koizumi M. Mossbauer effect of SrLnFeO_4 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 1237–1240.
 26. Sharma I.B., Singh D., Magotra S.K. Effect of substitution of magnetic rare earths for La on the structure, electric transport and magnetic properties of $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ // J. Alloys Compd. 1998. V. 269. P. 13–16.
 27. Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V. Subsolidus phase equilibria in the GdFeO_3 – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ system in air // Ceram. Int. 2020. V. 46 (15). P. 24526.
 28. Zhang Zh., Wu H., Meng X., Li J., Zhan Zh. Evaluation of $\text{GdSrCoO}_{4+\delta}$ intergrowth oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // Electrochimica Acta. 2014. V. 133. P. 509–514.
 29. Тугова Е.А. Однослойные фазы Руддлсдена-Поппера в системах Ln_2O_3 – MO – Al_2O_3 // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 11. С. 1766–1773. [Tugova E.A. Tugova E.A. P/RS intergrowth type phases in the Ln_2O_3 – MO – Al_2O_3 systems // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 11. P. 2410–2417].
 30. Drofenik M., Zupan J., Kolar D., Volavšek B. Magnetic and crystallographic investigations of some rare earth ferrite compounds // Zeitschrift für Naturforschung B. 1974. V. 29. № 5–6. P. 318–319.
 31. Drofenik M., Golič L., Kolar D. Crystal growth of some alkaline-earth rare-earth pentaoxometallates // Journal of Crystal Growth. 1979. V. 47. P. 739–742.
 32. Drofenik M., Golič L. Refinement of the $\text{Sr}_2\text{EuFeO}_5$ and $\text{Sr}_2\text{EuAlO}_5$ structures // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. № 5. P. 1059–1062.
 33. Lim A.R., Park S.S., Chang J.-H. Structural properties of two inequivalent Cs(1) and Cs(2) sites in perovskite tricaesium pentahalogenocobaltate, Cs_3CoX_5 (X = Cl, Br) // AIP Advances. 2017. V. 7. P. 105018.
 34. Ruddlesden S.N., Popper P. New compounds of the K_2NiF_4 type // Acta Crystallographica. 1957. V. 10. № 7. P. 538–539.
 35. Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Рязанов В.В., Сенько О.В., Докукин А.А. Прогнозирование новых соединений состава $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{C}^{2+}\text{O}_4$ // ЖХХ. 2017. Т. 62. № 8. С. 1068–1077. [Kiseleva N.N., Stolyarenko A.V., Ryazanov V.V., Sen'ko O.V., Dokukin A.A. Prediction of new $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{C}^{2+}\text{O}_4$ compounds // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. № 8. P. 1058–1066].
 36. Barry Th.L., Roy R. New rare-earth-alkaline earth oxide compounds. Predicted compound formation and new families found // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 1243–1248.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$

© 2022 г. А. П. Шаблинский^{1, 2, *}, Р. С. Бубнова¹, С. К. Филатов³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе представлены результаты синтеза, уточнения кристаллической структуры и исследования термического расширения твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Термическое расширение сопоставлено с кристаллическим строением.

Ключевые слова: бораты, разупорядочение, кристаллическая структура, термическое расширение, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0132665122600467

ВВЕДЕНИЕ

Щелочноземельные бораты являются перспективными соединениями, которые могут применяться в качестве матриц для фотолюминофоров при активировании их ионами редкоземельных элементов [1]. Подобные фотолюминофоры нужны для создания белоизлучающих светодиодов и лазерных материалов. Также Bi-содержащие бораты потенциально являются перспективными нелинейно-оптическими материалами за счет наличия в их структуре борокислородных радикалов и катионов Bi^{3+} , обладающих неподеленной электронной парой.

Семейство боратов $A_3\text{REE}_2(\text{VO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{REE} = \text{Y}, \text{Bi}, \text{Ln}$), впервые обнаруженное в 1971 году [2], является перспективным для матриц фотолюминофоров и лазерных материалов [3–8]. Среди соединений этого семейства известен красноизлучающий фотолюминофор $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ [3] с квантовым выходом больше 90%, поэтому исследование боратов этого семейства весьма актуально. Авторами настоящей работы обнаружены два новых соединения данного семейства $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [9] и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [10], которые также были активированы ионами Eu^{3+} и исследованы в качестве красноизлучающих фотолюминофоров [9, 11]. В последнее время нами было исследовано шесть фотолюминофоров из класса боратов: $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ [12], $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{V}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ [13], $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [14], $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{V}_9\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$ [15, 16].

В данной работе впервые расшифрована и уточнена кристаллическая структура и исследовано термическое расширение твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, промежу-

точного между двумя известными фотолуминофорами $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Проанализировано, как особенности кристаллического строения твердого раствора могут влиять на фотолуминесценцию. Рассчитаны коэффициенты термического расширения твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, построена характеристическая поверхность тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Новый твердый раствор $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ был получен методом кристаллизации из расплава. В качестве реактивов использовались BaCO_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 и H_3BO_3 , все “ос. ч.”. Просушенные реагенты смешивались в стехиометрическом соотношении. Полученную смесь перетирали в агатовой ступки в течение 1 ч, после чего происходил отжиг в муфельной печи при температуре $600^\circ\text{C}/3$ ч. Шихта прессовалась в таблетки (диаметр 10 мм) при давлении 80 бар, и затем выдерживалась при температуре 1200°C в течение 15 мин, после чего образец охлаждался с печью.

Порошковая рентгенография была проведена на дифрактометре Bruker AXS D2 Phaser с монохроматизированным излучением $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$ ($2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.02° , экспозиция 1 с). Образцы содержали в основном кристаллическую фазу $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, а также аморфную фазу.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker “Карра APEX DUO” с использованием монохроматизированного MoK_α излучения. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Массив интенсивностей был проинтегрирован, затем вводились поправки на фактор Лоренца, поляризацию и фоновое излучение с использованием программ APEX и XPREP. Поправка на поглощение введена в программе SADABS. Структура решена методом изменения знака заряда (charge flipping) и уточнены в программе Jana 2006 [17]. Кристаллографические данные и условия эксперимента приведены в табл. 1, координаты атомов и изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений – в табл. 2, анизотропные параметры атомных смещений – в табл. 3, избранные длины связей – в табл. 4. В результате уточнения химической формулы по данным рентгеноструктурного анализа было выявлено небольшое отклонение от стехиометрии и формула данного соединения $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Значения валентных усилий были рассчитаны по эмпирическим параметрам взятым из работы [18].

Порошковая терморентгенография проводилась в атмосфере воздуха на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$, шаг 0.02°). Проба подготовлена осаждением из гептановой суспензии на Pt–Rh подложку. Температурный интервал составлял $25\text{--}800^\circ\text{C}$ с шагом 25°C . Параметры элементарной ячейки при каждой температуре рассчитаны в программе Toras. Фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы Theta To Tensor [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Структура твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ уточнена в центросимметричной пространственной группе $Pnma$, хотя ранее бораты этого семейства с формулой $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{VO}_3)_4$ уточнялись в нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$ в работах [2, 20–23]. Следует заметить, что в работах [24, 25] структуры ряда $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{VO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) были уточнены в пространственной группе $Pnma$. Попытки уточнить структуру нового твердого раствора в нецентросимметричной группе $Pna2_1$ не были успешными.

Структура твердого раствора сложена изолированными треугольниками VO_3 , имеются три катионные позиции $M1$, $M2$ и $M3$ (рис. 1), но они отличаются от позиций ка-

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия эксперимента для твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Химическая формула	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$
<i>M</i> _r	973.01
Сингония, пр.	Ромбическая, <i>Rnma</i>
Температура (К)	293
<i>a</i> , Å	7.7649 (4)
<i>b</i> , Å	16.8365 (10)
<i>c</i> , Å	8.8317 (6)
<i>V</i> , Å ³	1154.60 (13)
<i>Z</i>	4
Излучение	Mo <i>K</i> _α
μ (мм ⁻¹)	44.45
Размер кристалла (мм)	0.05 × 0.08 × 0.04
<i>D</i> _{расч} (г/см ³)	5.697
Дифрактометр	Bruker “Карпа APEX DUO”
Измеренные, независимые и наблюдаемые [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)] рефлексы	11228, 1341, 894
<i>R</i> _{int}	0.0957
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.646
<i>R</i> [<i>F</i> 2 > 2σ(<i>F</i> 2)], <i>wR</i> (<i>F</i> 2), <i>S</i>	0.059, 0.070, 2.13
Независимые рефлексы	1341
Уточняемые параметры	93
(Δ/σ) _{max}	0.049
Весовая схема	1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.0001 <i>F</i> ²)
<i>h</i>	−10 → 10
<i>k</i>	−21 → 21
<i>l</i>	−11 → 11

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений (Å²) и заселенности атомных позиций в новом твердом растворе $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}	SOF
Bi1 (<i>M1</i>)	8d	0.0154(4)	0.9130(2)	0.1604(3)	0.0310(9)	0.587**
Sr1 (<i>M1</i>)	8d	0.0177(7)	0.9146(3)	0.1902(6)	0.029(2)*	0.413**
Ba2 (<i>M2</i>)	8d	0.6850(1)	0.87365(6)	0.8407(1)	0.0401	1
Bi3 (<i>M3</i>)	8d	0.3205(2)	0.7374(1)	0.0273(2)	0.0267(5)	0.412(2)
Sr3 (<i>M3</i>)	8d	0.312(3)	0.780(2)	0.031(3)	0.0267(5)*	0.088(2)
O1	4c	0.380(2)	0.25	0.751(2)	0.034(6)*	1
O2	8d	0.544(2)	0.6791(6)	0.570(1)	0.030(4)	1
O3	8d	0.252(2)	0.6806(7)	0.276(2)	0.049(5)	1

тионов в сходной структуре $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ [9] заселенностью и расщеплением двух из них (*M1* и *M2*). В позициях *M1* и *M3* распределены атомы Bi и Sr, позицию *M2* занимают только атомы Ba. Позиция *M1* расщеплена на четыре подпозиции: две висмутовые и две стронциевые, *M3* расщеплена на две подпозиции: висмутовую и стронциевую (рис. 2). Величина расщепления в каждом случае составляет ~0.5 Å.

Таблица 3. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba2	0.0368(6)	0.0287(5)	0.0550(9)	-0.0074(4)	0.0034(6)	-0.0052(5)
O1	0.033(10)	0.052(10)	0.017(10)	0.00000	0.008(8)	0.00000
O2	0.036(7)	0.022(5)	0.033(7)	0.005(4)	-0.003(6)	-0.008(5)
O3	0.041(8)	0.029(7)	0.078(12)	-0.002(6)	-0.013(8)	0.000(6)
O4	0.047(13)	0.100(16)	0.019(11)	0.00000	-0.001(10)	0.00000
O5	0.019(6)	0.028(6)	0.128(16)	0.004(5)	0.001(7)	0.002(7)
O6	0.23(3)	0.072(13)	0.054(13)	-0.043(15)	0.020(15)	0.007(10)
O7	0.064(12)	0.073(11)	0.24(3)	-0.012(10)	-0.038(16)	0.024(15)

Таблица 4. Избранные длины связей (\AA) и баланс валентности для $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Связь	Длина, \AA	BV	Связь	Длина, \AA	BV
Bi3—O7	2.31(2)	0.460	Sr3—O7	2.05(3)	0.106
Bi3—O4	2.43(2)	0.332	Sr3—O3	2.31(3)	0.052
Bi3—O3	2.45(1)	0.315	Sr3—O2	2.38(3)	0.043
Bi3—O1	2.49(2)	0.283	Sr3—O4	2.54(3)	0.028
Bi3—O2	2.52(1)	0.261	Sr3—O1	2.58(3)	0.025
Bi3—O3	2.65(1)	0.183	Sr3—O3	2.77(3)	0.015
Bi3—O2	2.71(1)	0.156	Sr3—O2	2.83(3)	0.013
Bi3—O7	2.73(2)	0.148			
$\langle \text{Bi3—O} \rangle_8$	2.54	2.137	$\langle \text{Sr3—O} \rangle_7$	2.49	0.282
Bi2—O5	2.56(1)	0.284	Sr2—O6	2.52(2)	0.337
Bi2—O2	2.58(1)	0.269	Sr2—O3	2.54(2)	0.320
Bi2—O3	2.62(1)	0.241	Sr2—O3	2.63(1)	0.251
Bi2—O3	2.65(1)	0.223	Sr2—O5	2.70(1)	0.207
Bi2—O6	2.67(2)	0.211	Sr2—O7	2.72(3)	0.197
Bi2—O5	2.68(1)	0.205	Sr2—O2	2.80(1)	0.158
Bi2—O7	2.96(3)	0.096	Sr2—O5	2.81(1)	0.154
Bi2—O7	3.11(2)	0.064	Sr2—O7	3.20(2)	0.054
$\langle \text{Bi2—O} \rangle_8$	2.73	0.935	$\langle \text{Sr2—O} \rangle_8$	2.74	1.678
Ba2—O6	2.57(2)	0.463	B1—O1	1.36(3)	1
Ba2—O6	2.61(3)	0.415	B1—O1 \times 2	1.37(2) \times 2	0.97
Ba2—O5	2.62(1)	0.404	$\langle \text{B1—O} \rangle_3$	1.37	2.94
Ba2—O4	2.64(1)	0.383	B2—O4	1.32(3)	1.11
Ba2—O1	2.70(1)	0.326	B2—O3 \times 2	1.37(2) \times 2	0.97
Ba2—O2	2.77(1)	0.270	$\langle \text{B2—O} \rangle_3$	1.35	3.05
Ba2—O7	2.88(2)	0.200	B3—O5	1.28(3)	1.24
Ba2—O2	3.02(1)	0.137	B3—O6	1.33(2)	1.08
$\langle \text{Ba2—O} \rangle_8$	2.73	2.60	B3—O7	1.40(3)	0.90
			$\langle \text{B2—O} \rangle_3$	1.34	3.22

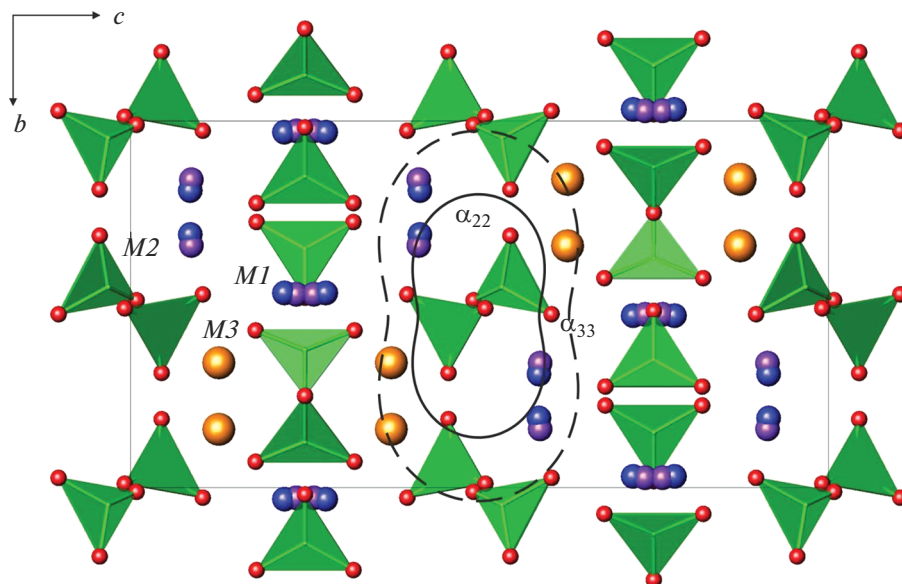


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Сплошными линиями обозначено сечение тензора термического расширения при комнатной температуре, а штриховыми при 700°C .

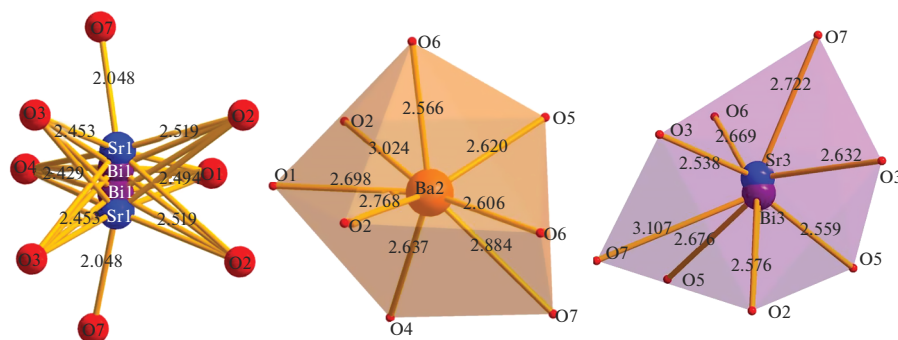


Рис. 2. Полиэдры $M1O_8$, $M2O_8$ и $M3O_8$ в кристаллической структуре твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$.

Полиэдры $M1$ и $M3$ представлены асимметричными семивершинниками и восьми-вершинниками, их резкая асимметрия свидетельствует о наличии у Bi^{3+} неподеленной стереоактивной электронной пары. Для позиции $M2$ выделен более характерный для атома Ba изометричный восьмивершинный полиэдр (рис. 2).

Анализ заселенности и расщепления позиций $M1$, $M2$ и $M3$ в трех структурах $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ [9], $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ [10] показывает, что структура ряда твердых растворов с увеличением содержания бария становится более упорядоченной. В структуре $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ все три позиции разупорядочены, в твердом растворе расщеп-

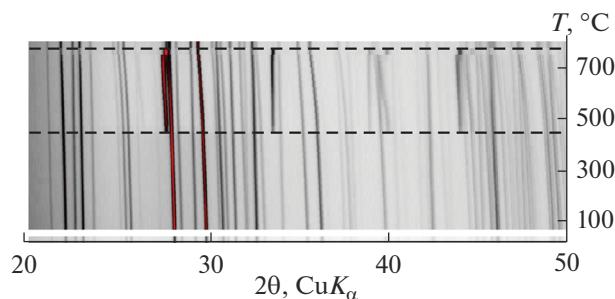


Рис. 3. Термические фазовые превращения в $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Штриховыми линиями обозначены кристаллизация (450°C) и исчезновение пиков фазы примеси $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $x \approx 0.5$ (750°C).

лены позиции $M1$ и $M3$, а $M2$ заселена только Ва, в $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ расщеплены все три позиции согласно данным [10]. Возможная причина такого различия кроется в том, что разница в размерах между кристаллическими ионными радиусами $^{181}\text{Bi}^{3+}$ (1.31 Å) и ^{181}Sr (1.40 Å) меньше, чем между радиусами $^{181}\text{Bi}^{3+}$ и ^{181}Ba (1.56 Å), приведенными в соответствии с [26].

Как было показано для $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [10], все три структуры ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$) имеют больший объем, чем тот, который следовало ожидать, если бы вместо атома Вi был редкоземельный элемент. По-видимому, это связано с наличием неподеленной электронной парой неполновалентного катиона Bi^{3+} , которая увеличивает объем структуры.

Результаты порошковой терморентгенографии. Двумерная картина терморентгеновского эксперимента твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ представлена на рис. 3. Образец изначально содержал $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и аморфную фазу. До 450°C никаких изменений на дифракционной картине не наблюдается. При температуре, приблизительно равной 450°C , из аморфной фазы начинает кристаллизоваться твердый раствор $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Резкое снижение интенсивности пиков этой фазы происходит при $\sim 750^\circ\text{C}$, после чего происходит плавление этой фазы.

Фаза $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в стеклообразном состоянии была исследована нами ранее в [27, 28], а в кристаллическом состоянии в [29]. По данным ДСК твердый раствор, $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, кристаллизуется из стекла при 420°C и плавится при 740°C . Можно предположить, что кристаллизовавшаяся фаза – это твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ с $x \approx 0.5$. То есть изменения химического состава обеих фаз не происходит, или происходит незначительно.

Термическое расширение. На рис. 4 показана зависимость параметров элементарной ячейки от температуры. Зависимость имеет изгиб для разных параметров при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$, поэтому параметры решетки были независимо аппроксимированы квадратичной зависимостью в интервалах 25–450 и 450–725 $^\circ\text{C}$, а в интервале 725–800 $^\circ\text{C}$ линейной функцией. Для интервала 20–450 $^\circ\text{C}$ уравнения: $at = 7.7138 + 0.000078t + 0.0000001134t^2$, $bt = 16.6991 + 0.000143t + 0.000000280t^2$, $ct = 8.9151 + 0.0000831t + 0.000000005t^2$. Для 450–725 $^\circ\text{C}$ уравнения: $at = 7.8053 - 0.000314t + 0.0000005275t^2$, $bt = 16.6924 + 0.000289t - 0.000000013t^2$, $ct = 8.9660 - 0.000079t + 0.000000124t^2$. Главные значения коэффициентов термического расширения приведены в табл. 5.

Сопоставление термического расширения с кристаллической структурой. Термическое расширение соединений изоструктурных с данным твердым раствором было изу-

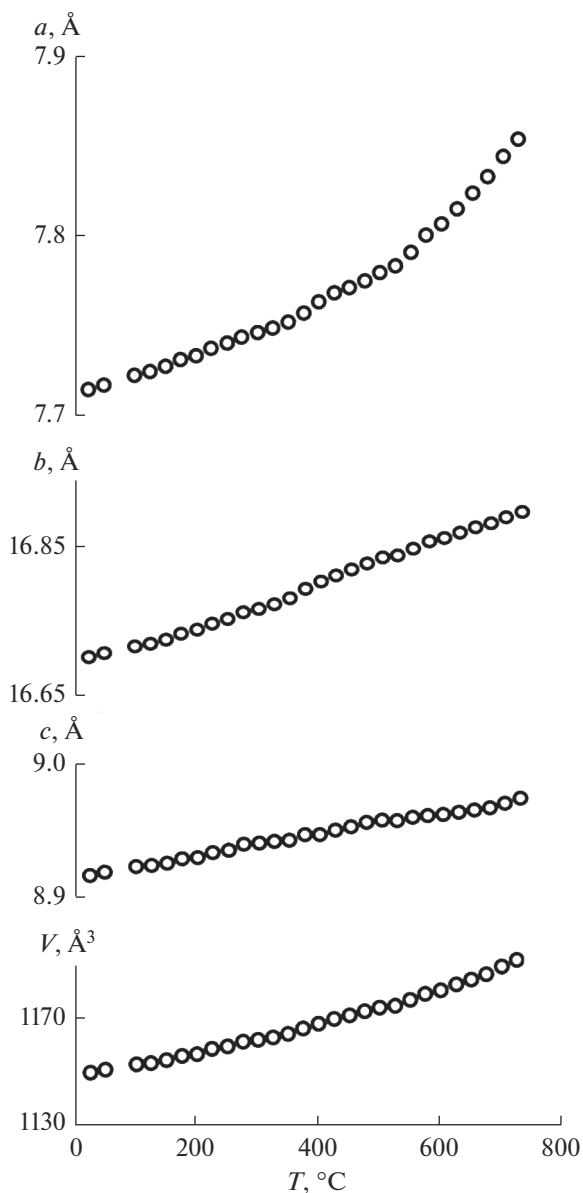


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ от температуры.

чено нашей группой в [9, 10, 30], а $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ [31]. В структуре твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ позиции $M1$ и $M3$ расщеплены, а позиция $M2$ заселена атомами Ва. Распределение катионов по позициям связано в основном с размерным фактором, т.е. меньшие катионы входят в меньшую позицию, а большие – в большую. С повышением температуры, за счет увеличения параметров атомного смещения, частично стираются различия между катионами, а размер позиций в кристаллической структуре наоборот возрастает, что, как правило, приводит к перераспределению катионов. На

Таблица 5. Главные значения тензора термического расширения (10^{-6} K^{-1}) для фазы $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ сопоставленные с $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ при разных температурах

Температура, °C	0	300	500	600	700
$\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [9]					
αa	14(1)	17.1(2)	19(1)	35.7(3)	46(1)
αb	12(1)	19.7(3)	25(1)	28.0(3)	28(1)
αc	7(1)	9.0(2)	10(1)	-4(1)	-7(2)
αV	37(1)	46(1)	54(1)	59(1)	68(2)
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$					
αa	3(1)	19.6(5)	30.4(5)	35.6(6)	40.9(9)
αb	19(1)	17.2(5)	16.2(4)	15.8(6)	15.3(9)
αc	9.3(1)	9.6(3)	5.0(1)	7.7(4)	10(1)
αV	31(2)	46.4(7)	52(1)	59.1(1)	67(2)
$\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [10]					
αa	16	25	30	32	
αb	11	10	10	7	
αc	11	12	12	-2	
αV	38	47	52	37	

зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 4), при $\sim 450^\circ\text{C}$ видны перегибы, или особые точки. Структурную природу появления таких точек впервые описал Г.Б. Бокий [32], связав их с перераспределением катионов по позициям с температурой. Стоит отметить, что при температуре 450°C происходит также кристаллизация фазы $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, что может влиять на характер термического расширения.

Изменение характера термического расширения может быть также обусловлено возрастанием анизотропии колебаний атомов с температурой. Резкая анизотропия термического расширения объясняется предпочтительной ориентировкой борокислородных треугольников в кристаллической структуре [33]. В структуре предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников близка по ориентировке к плоскости cb . В этой плоскости термическое расширение минимально, а по нормали к ней максимально (рис. 1). Это согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов, которые изложены в работах [33, 34]. Возможно также, что возрастание анизотропии колебаний приводит к сдвигам треугольников VO_3 и преимущественно более параллельной ориентировке относительно плоскости cb .

Нельзя исключать и одновременного воздействия этих факторов: перераспределения атомов по позициям $M1$, $M2$ и $M3$ и резкого возрастания теплового движения атомов в треугольниках VO_3 , что может приводить к резкой перестройке структуры. Нельзя забывать также о возможном незначительном изменении соотношения $\text{Sr}-\text{Ba}$ в фазе $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ в результате кристаллизации $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ из аморфной фазы.

Структура имеет ряд преимуществ в качестве матрицы для фотолуминофора, поскольку позиция $M2$ полностью заселена атомами Ba . При активировании матрицы редкоземельным ионом, ион-активатор скорее всего не будет входить в позицию $M2$, занятую только Ba , в результате чего концентрационное тушение, которое и так составляет для $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 50 ат. % может быть еще увеличено за счет большего расстояния между центрами фотолуминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе расшифрована и уточнена кристаллическая структура и изучено термическое расширение твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Резкая анизотропия термического расширения объясняется предпочтительной ориентировкой борокислородных треугольников в кристаллической структуре. В структуре плоскость борокислородных треугольников близка по ориентировке к плоскости *bc*. В этой плоскости термическое расширение минимально, а по нормали к ней максимально. За счет распределения катионов по позициям, структура твердого раствора имеет ряд преимуществ в качестве матрицы для фотолуминофора. Поскольку позиция *M2* полностью заселена атомами Ва, то в нее вряд ли будет входить ион активатор, в результате чего концентрационное тушение может быть увеличено за счет большего расстояния между центрами фотолуминесценции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН), и при поддержке гранта президента для молодых кандидатов наук МК-2724.2021.1.3 и гранта РФФИ 22-13-00317. Рентгено-графические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Авторы признательны к. г.-м. н., доценту М.Г. Кржижановской за терморентгенографическую съемку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khamaganova T.N.* Structural specific features and properties of alkaline-earth and rare-earth metal borates // *Russian Chemical Bulletin*. 2017. V. 66(2). P. 187–200.
2. *Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Джурицкий Б.Ф., Моруга Л.Г.* Результаты рентгеновской дифракции и пространственная группа смешанных боратов $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Gd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Журнал неорганической химии*. 1972. V. 17. С. 341–343.
3. *Chen X., Zhao L., Chang X., Xiao W.* Syntheses, crystal structures, vibrational spectra, and luminescent properties of $\text{M}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) // *J. Solid State Chemistry*. 2020. V. 283. 121163.
4. *Cong R., Zhou Z., Li Q., Sun J., Lin J., Yang T.* Approaching the structure of $\text{REBaB}_9\text{O}_{16}$ ($\text{RE} = \text{rare earth}$) by characterizations of its new analogue $\text{Ba}_6\text{Bi}_9\text{B}_{79}\text{O}_{138}$ // *J. Materials Chemistry*. 2015. P. 1–7.
5. *Pan J., Lin Z., Hu Z., Zhang L., Wang G.* Crystal growth and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *Optical Materials*. 2006. V. 12. P. 250–254.
6. *Zhang Y., Lin Z., Hu Z., Wang G.* Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // *J. Solid State Chemistry*. 2004. V. 177. P. 3183–3186.
7. *He L., Wang Y.* Synthesis of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and its photoluminescence under UV and VUV excitation // *J. Alloys and Compounds*. 2007. V. 431. P. 226–229.
8. *Mill B.V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K.* Spectroscopic studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) crystals // *J. Alloys and Compounds*. 1998. P. 291–294.
9. *Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K.* Novel $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // *Solid State Sciences*. 2017. V. 70. P. 93–100.
10. *Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V.* Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2013. V. 228. P. 436–443.
11. *Shablinskii A.P., Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Lähderanta E., Filatov S.K.* A novel thermally stable $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for solid state lighting application // *Journal of Luminescence*. 2019. V. 216. 116714.
12. *Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Yuriev A.A., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Filatov S.K.* Novel $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal expansion // *Solid State Sciences*. 2020. V. 106. 106280.
13. *Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K.* Europium-activated phosphor $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$: Influence of isomorphous substitution on photoluminescence properties // *Ceramics International*. 2021. V. 47(6). 8030–8034.

14. *Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Demina S.V., Filatov S.K.* Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0-0.40$): Study of the crystal structure and luminescence // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 307. 122837.
15. *Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P.* The novel borate $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // *Acta Crystallographica Section B structural science, crystal engineering and materials*. 2019. V. B75. P. 697–703.
16. *Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Kolesnikov I.E., Volkov S.N., Filatov S.K.* Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ ($x = 0.02-0.2$) // *Ceramics International*. 2022. V. 48(11). P. 15966–15974.
17. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* (2006) Jana2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.
18. *Brown I.D., Altermatt D.* (1985) Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // *Acta Crystallographica*. 1985. V. 41. P. 244–247.
19. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT) // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
20. *Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Моруга Л.Г.* Кристаллическая структура $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Журнал неорганической химии*. 1973. Т. 14. С. 988–992.
21. *Абдулаев Г.К., Мамедов Х.С.* Кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Журнал неорганической химии*. 1974. Т. 15. С. 145–147.
22. *Абдулаев Г.К., Мамедов Х.С., Амиров С.Т.* Кристаллические структуры редкоземельных боратов стронция // *Кристаллография*. 1973. Т. 18. С. 675–677.
23. *Zhang Y., Li Y.* Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 384. P. 88–92.
24. *Reuther C.* Dis. Doctor rerum naturalis, Technischen Universitat Bergakademie, Freiberg, 2013.
25. *Нёппе Н.А., Казмиерцзак К., Грумбт С., Шиндлер Л., Шелленберг И., Пёттген Р.* The Oxonitridoborate $\text{Eu}_5(\text{BO}_{2.51(7)}\text{N}_{0.49(7)})_4$ and the Mixed-Valent Borates $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) // *European Journal of Inorganic Chemistry* // 2013. V. 31. P. 5443–5449.
26. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. A32. P. 751–767.
27. *Шаблинский А.П., Дроздова И.А., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С.* Получение и исследование стеклокерамики в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 6. С. 886–889.
28. *Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Дроздова И.А., Колесников И.Е., Бубнова Р.С.* Новые люминесцентные стекломатериалы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2019. 45. № 1. С. 85–91.
29. *Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л.* Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. №4. С. 469–482.
30. *Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Термическое расширение бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 3. С. 381–386.
31. *Kosyl K.M., Paszkowicz W., Minikayev R., Shekhovtsov A.N., Kosmyna M.B., Chronik M., Fitch A.N.* Site-occupancy scheme in disordered $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: a dependence on rare-earth (RE) ionic radius // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2021. V. 77(3). P. 339–346.
32. *Бокий Г.Б.* Учение о дальтонидах и бертолидах в свете атомной теории структуры кристаллов // *Журнал неорганической химии*. 1956. Т. 1. № 6. С. 1150–1161.
33. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2013. V. 228. P. 395–428.
34. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб Наука. 2008. 760 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$
И $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$

© 2022 г. А. А. Финогенов^{1, *}, И. К. Гаркушин¹, Е. И. Фролов^{1, 2}

¹Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443001 Россия

²Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, Свердловская область, 620002 Россия

*e-mail: TonyFriman@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.09.21 г.

После доработки 10.06.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе впервые проведено экспериментальное исследование фазовых равновесий в двух трехкомпонентных солевых системах $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$. Установлены составы и температуры точек, представляющих интерес для создания функциональных материалов. Проекция фазовых комплексов на треугольники составов включает два поля кристаллизации: карбоната натрия (сульфата натрия) и твердого раствора $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Описаны фазовые равновесия для полей кристаллизации и моновариантных кривых.

Ключевые слова: трехкомпонентные системы, галогениды натрия, фазовые диаграммы, неинвариантные точки, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0132665121100152

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе систем, включающих соединения натрия, используются в качестве электролитов и рабочих тел для тепловых аккумуляторов [1–3]. Они выступают в качестве катодного материала, в батареях большой емкости [4, 5], входят в состав функционального материала для хранения тепловой энергии [6]. Хлоридные системы используются в качестве среды для переработки ядерного топлива [7] и получения металлического урана из расплава [8, 9]. Система расплавленных солей на основе галогенида и карбоната натрия, находит применение в качестве среды для покрытия алмазных частиц карбидом вольфрама [10], создания нанокompозитных полимерных смесевых электролитов [11]. Изучаемые солевые композиции не токсичны, характеризуются высокой электропроводностью и теплоемкостью, термической стойкостью [12], что определяет их широкий диапазон использования [13]. Изучение многокомпонентных систем методами термического анализа и получения фазовых диаграмм являются теоретической основой для создания новых материалов.

Многокомпонентные системы на основе солей щелочных металлов используются в качестве реакционных сред для окислирования и цианирования [14], а также в ряде технологических процессов, проводимых при дезактивации оборудования для вывода из эксплуатации ядерных установок [15].

Цель данной работы — изучить фазовые равновесия в трехкомпонентных солевых системах $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{SO}_4$. На основании полученных данных построить диаграммы “состав–температура”. Оценить влияние добавления

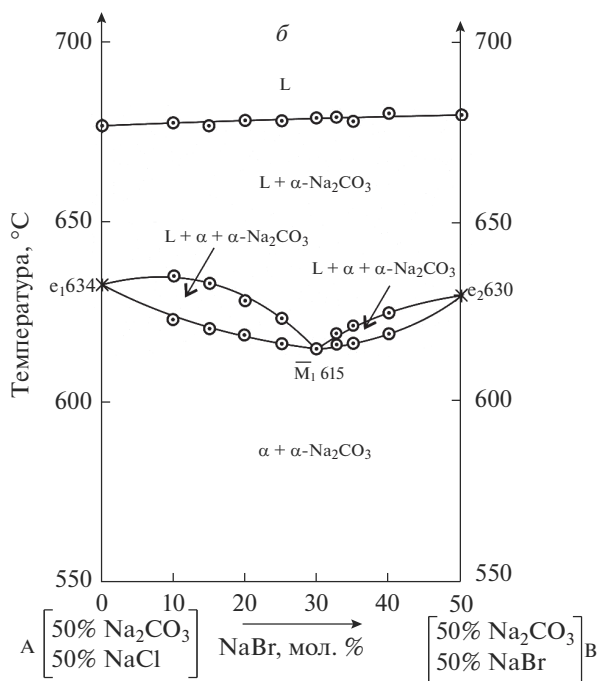
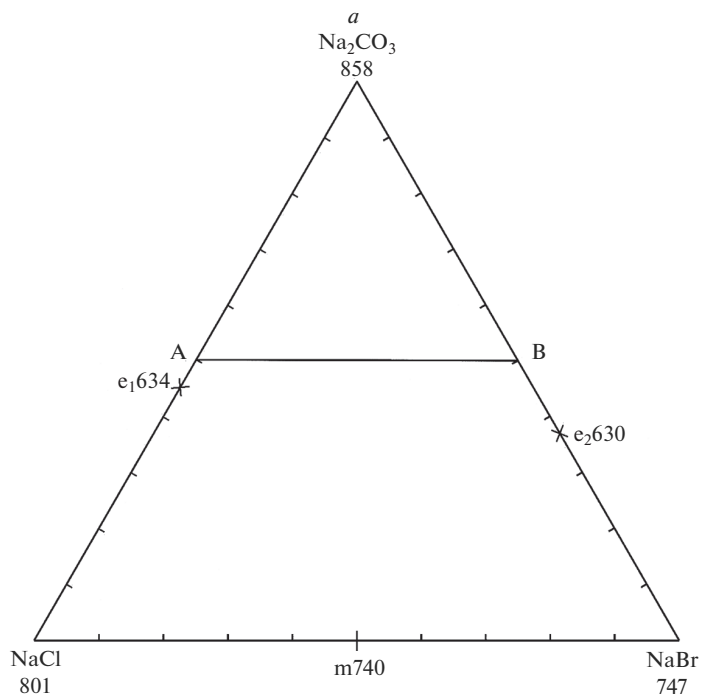


Рис. 1. Расположение политермического разреза АВ в треугольнике составов системы NaCl–NaBr–Na₂CO₃ (а), T–x-диаграмма разреза АВ системы NaCl–NaBr–Na₂CO₃ (б), T–x-диаграмма разреза системы NaCl–NaBr–Na₂CO₃ (в), фазовый комплекс системы NaCl–NaBr–Na₂CO₃ (г).

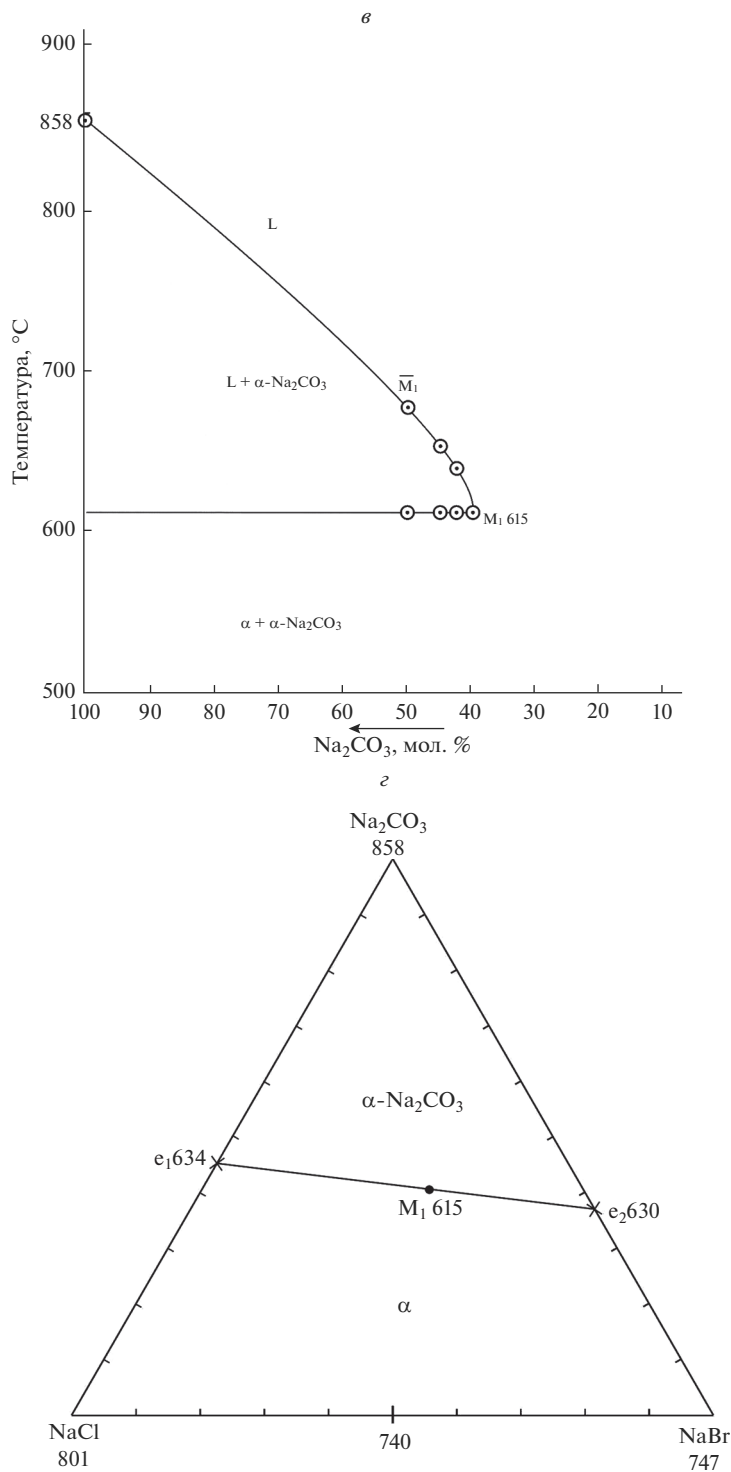


Рис. 1. Окончание

Таблица 1. Состав и температура плавления смесей тройных минимумов в исследованных системах

Система	Характер точки	Состав, мол. %			Температура плавления T , °С
		NaCl	NaBr	Na ₂ CO ₃ /Na ₂ SO ₄	
NaCl–NaBr–Na ₂ CO ₃	Минимум	24	36	40	615
NaCl–NaBr–Na ₂ SO ₄	Минимум	35	35	30	613

третьей соли к двухкомпонентной системе NaCl–NaBr в котором наблюдается непрерывный ряд твердых растворов α состава NaCl_xBr_{1-x} на фазовый состав и температуру плавления низкоплавких смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для исследования композиций применялся метод дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве измерительного прибора использовались термопары, изготовленные из платины и сплава платины с родием (Pt/PtRh10). Регистрация показаний осуществлялась при помощи АЦП ЛА-И24USB. Тигли выполнены из платины. Охлаждение осуществляли со скоростью примерно 15°С в мин. В качестве индифферентного вещества использовали безводный свежeproкаленный оксид алюминия. Применяемые соли были предварительно переплавлены для удаления воды. Температурный интервал изучения композиций составил 500–750°С [16]. Данные по температурам плавления исходных веществ, составам, температурам плавления и составам невариантных точек двойных систем приведены на треугольниках составов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение системы NaCl–NaBr–Na₂CO₃. Для экспериментального исследования и дальнейшего построения фазовой диаграммы, был выбран политермический разрез А [Na₂CO₃ – 50%, NaCl – 50%]–В [Na₂CO₃ – 50%, NaBr – 50%] (рис. 1а), расположенный в поле кристаллизации карбоната натрия [17]. Первичной кристаллизации отвечает гексагональная фаза α карбоната натрия. Исследование составов позволило найти соотношение компонентов NaCl (24 мол. %)/NaBr (36 мол. %) в точке \bar{M}_1 на разрезе АВ и температуру плавления смеси 615°С, отвечающей минимуму M_1 (рис. 1б). Далее, соединив полюс кристаллизации (центр проекции) – карбонат натрия с точкой проекции тройного минимума M_1 постепенно уменьшали содержание карбоната натрия до получения одного термоэффекта с минимальной температурой на термограмме изучаемой смеси, построили невариантный разрез Na₂CO₃– \bar{M}_1 – M_1 (рис. 1в). Содержание компонентов в точке минимума (мол. %): 24% NaCl, 36% NaBr и 40% Na₂CO₃. В солидусе разреза две твердые фазы – твердый раствор NaCl_xBr_{1-x} и α -Na₂CO₃ (рис. 1г).

Изучение системы NaCl–NaBr–Na₂SO₄. Для определения координат проекции точки тройного минимума M_2 был выбран политермический разрез в поле кристаллизации сульфата натрия F [Na₂SO₄ – 60%, NaCl – 40%]–Z [Na₂SO₄ – 60%, NaBr – 40%] (рис. 2а). Первичной кристаллизации отвечает гексагональная модификация α сульфата натрия [18]. Из T - x -диаграммы разреза было определено соотношение компонентов в точке проекции \bar{M}_2 и температура плавления состава минимума 613°С (рис. 2б). Исследуя невариантный разрез (рис. 2в) с постоянным соотношением NaCl и NaBr, соединяющий полюс кристаллизации (центр проекции) Na₂SO₄ с проекцией минимума \bar{M}_2 на

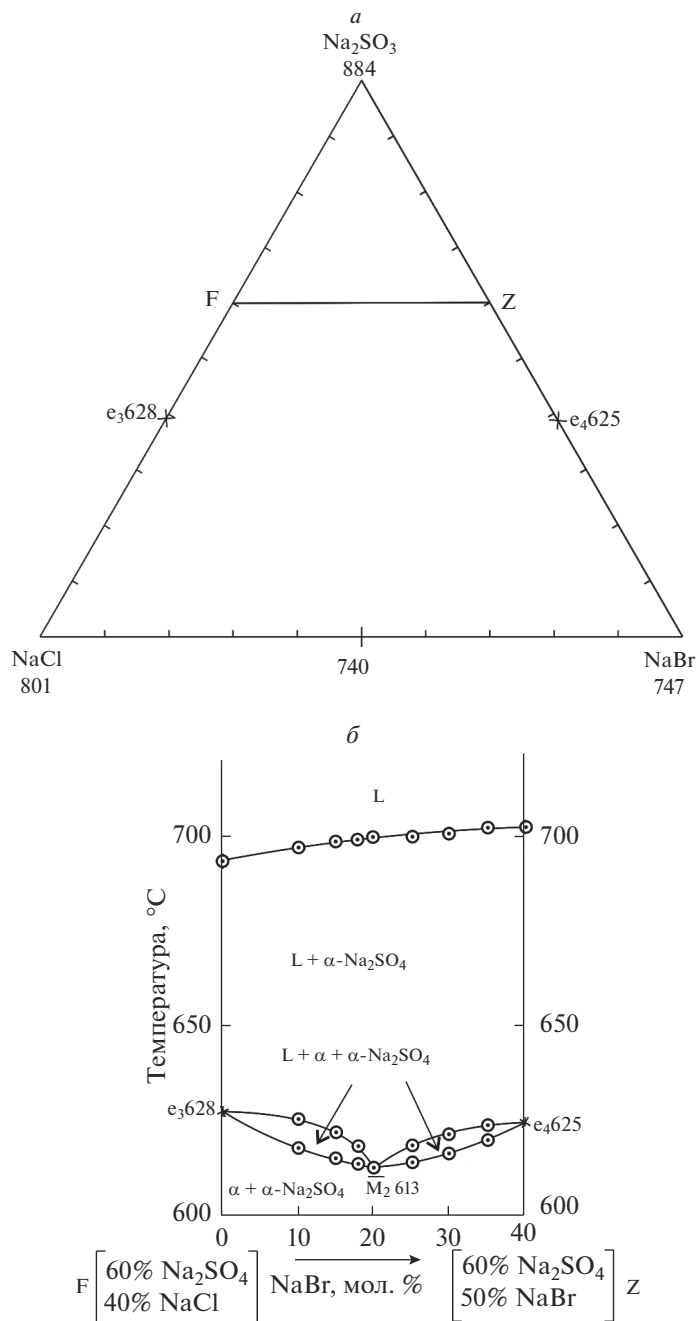


Рис. 2. Расположение политермического разреза FZ в треугольнике составов системы NaCl – NaBr – Na_2SO_4 (*a*), T - x -диаграмма разреза AB системы NaCl – NaBr – Na_2SO_4 (*b*), инвариантный разрез системы NaCl – NaBr – Na_2SO_4 (*в*), фазовый комплекс системы NaCl – NaBr – Na_2SO_4 (*г*).

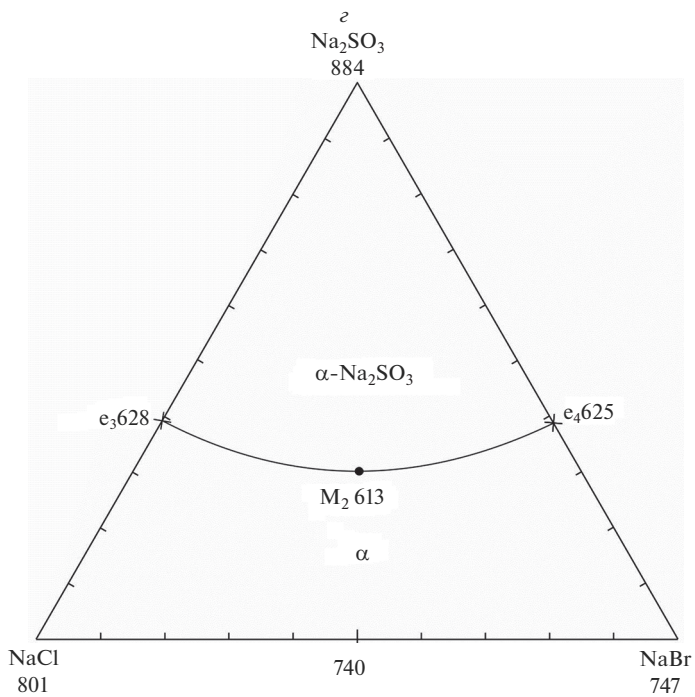
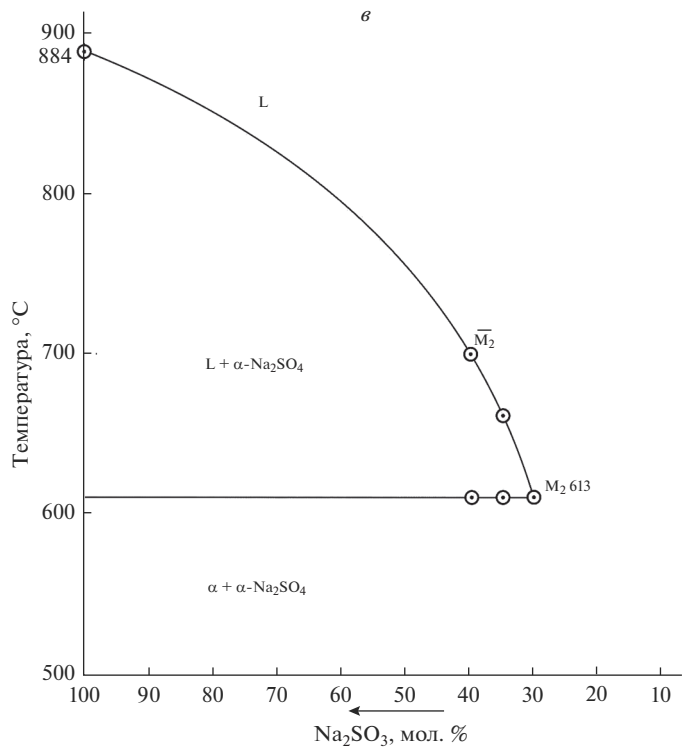


Рис. 2. Окончание

плоскости разреза FZ, был определен состав смеси, отвечающей тройному минимуму. Соотношение компонентов (мол. %): 35% NaCl, 35% NaBr, 30% Na₂SO₄ (рис. 2г, табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы две трехкомпонентные системы NaCl–NaBr–Na₂CO₃ и NaCl–NaBr–Na₂SO₄. Фазовые диаграммы представлены на концентрационных треугольниках двумя полями кристаллизации. При добавлении третьей неорганической соли (Na₂CO₃, Na₂SO₄) к двухкомпонентной системе NaCl–NaBr с образованием непрерывных рядов твердых растворов NaCl_xBr_{1-x} показана их устойчивость внутри тройной системы. Температуры плавления сплавов, отвечающих тройным минимумам, практически одинаковы, несмотря на то, что Na₂SO₄ является более тугоплавким веществом и его поле кристаллизации преобладает по сравнению с полем кристаллизации Na₂CO₃. Моновариантная кривая e₁e₂ в системе NaCl–NaBr–Na₂CO₃ практически близка на плоскости треугольника к прямой линии. Моновариантная кривая e₃e₄ в системе NaCl–NaBr–Na₂SO₄ обращена выпуклостью к бинарной стороне NaCl–NaBr.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат. 1991. 264 с.
2. Вырыпаев Н.Н. Химические источники тока. М.: Высш. школа. 1990. 240 с.
3. Ricca C., Ringuedé A., Cassir M., Adamo C., Labat F. Mixed lithium-sodium (LiNaCO₃) and lithiumpotassium (LiKCO₃) carbonates for low temperature electrochemical applications: Structure, electronic properties and surface reconstruction from ab-initio calculations // Surface Science. 2016. V. 647. P. 66–77.
4. Leo J. Small, Alexis Eccleston, Joshua Lamb, Andrew C. Read, Matthew Robins, Thomas Meaders, David Ingersoll, Paul G. Clem, Sai Bhavaraju, Erik D. Spörke, Next generation molten NaI batteries for grid scale energy storage // Journal of Power Sources. 2017. V. 360. P. 569–574.
5. Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V., Pervov V.S., Eremenko I.L., Rumyantsev A.M., Koshtyal Y.M. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on LiFePO₄–LiMn₂O₄ and LiFePO₄–LiNi_{0.82}Co_{0.18}O₂ Composites // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 7. P. 829–840.
6. Mitran R., Linciu D., Ioniță S., Deaconu M., Jerca V.V., Mocioiu O.C., Berger D., Matei C. High temperature shape – Stabilized phase change materials obtained using mesoporous silica and NaCl–NaBr–Na₂MoO₄ salt eutectic // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2020. V. 218. P. 327–337.
7. Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. Properties of the LiCl–KCl–Li₂O system as operating medium for pyro-chemical reprocessing of spent nuclear fuel // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 500. P. 235–241.
8. Tang H., Du Y., Li Y., Wang M., Wang H., Yang Z., Li B., Gao R. Electrochemistry of UBr₃ and preparation of dendrite-free uranium in LiBr–KBr–CsBr eutectic melts // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 508. P. 403–410.
9. Fredrickson G., Yoo T. Analysis and modeling of the equilibrium behaviors of U and Pu in molten LiCl–KCl/Cd system at 500°C // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 508. P. 51–62.
10. Takashi O., Kiyoto F., Yoshiaki A., Susumu Y., Hajime K., Masayuki T. Tungsten carbide coating on diamond particles in molten mixture of Na₂CO₃ and NaCl // Diamond and Related Materials. 2015. V. 52. P. 11–17.
11. Kumar S., Prajapati G., Saroj A.L., Gupta P.N. Structural, electrical and dielectric studies of nanocomposite polymer blend electrolyte films based on (70–x) PVA–x PVP–NaISiO₂ // Physica B: Condensed Matter. 2019. V. 554. P. 158–164.
12. Jiang Y., Sun Y., Bruno F., Li S. Thermal stability of Na₂CO₃–Li₂CO₃ as a high temperature phase change material for thermal energy storage // Thermochimica Acta. 2017. V. 650. P. 88–94.
13. Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала: Деловой мир. 2011. 159 с.

14. *Кочергин В.П.* Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Екатеринбург: УрГУ. 1991. 309 с.
15. *Шульга Н.А., Блинова И.В., Соколова И.Д.* Технология дезактивации оборудования при выводе из эксплуатации ядерных установок // Атомная техника за рубежом. 2007. № 6. С. 3–10.
16. *Boettinger J.W., Kattner R.U., Moon K., Perepezko J.* DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing // Methods for Phase Diagram Determination. 2007. P. 151–221.
17. *Ballirano P.* Thermal behaviour of natrite Na_2CO_3 in the 303–1013 K thermal range // Phase Transitions. 2011. V. 84. P. 357–379.
18. *Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Термическое расширение Na_2SO_4 (Смсм) и других полиморфов сульфата натрия // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 87–91.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

НОВЫЕ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИЕ КВАРЦОИДНЫЕ СТЕКЛА

© 2022 г. Т. А. Цыганова^{1, 2, *}, М. А. Гирсова¹, Л. Н. Куриленко¹,
Л. Ф. Дикая¹, М. В. Старицын³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский Научный центр РАН, Университетская наб., 5,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

³НИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.05.22 г.

После доработки 03.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Представлены сведения о новых цезийсодержащих кварцоидных стеклах, полученных в результате термообработки высококремнеземных пористых стекол, импрегнированных водными растворами CsNO₃. Установлено, что общее содержание цезия в синтезированных КС увеличивается (0.79–1.73 мас. % в пересчете на Cs₂O) с повышением концентрации пропитывающего раствора нитрата цезия (0.3–0.6 моль/л) для выбранных условий синтеза и увеличением времени пропитки пористого стекла (1–3 суток).

Ключевые слова: двухфазные щелочноборосиликатные стекла, пористые стекла, кварцоидные стекла, импрегнирование, цезий

DOI: 10.31857/S0132665122600194

ВВЕДЕНИЕ

Основным, широко используемым способом остекловывания радиоактивных отходов является метод варки боросиликатных стекол из фритты с введением в нее жидких или твердых солей радиоактивных элементов [1–3]. Эти продукты обычно плавятся при 1000–1200°C. Взаимодействие между фриттой и радиоактивными отходами в основном происходит на поверхности расплава стекла [4, 5]. Окончательная стеклянная упаковка получается после заливки расплавленного стекла в металлический контейнер и его охлаждения. Этот метод является дешевым по использованию исходных материалов, но довольно дорогим по энергозатратам. Более того, имеется существенный недостаток, заключающийся в высокой летучести некоторых щелочных элементов, в частности цезия, особенно в виде бората (Cs₂(BO₂)₂, NaCs(BO₂)₂, CsBO₂), сульфата, фторида и хлорида [6–9], которые, как правило, уменьшают его растворимость в стеклах боросиликатного типа [10].

Альтернативой этому способу является метод импрегнирования высококремнеземного пористого стекла (ПС) жидкими радиоактивными материалами [11–14] с последующим спеканием до образования легкого компактного кварцоидного материала, в том числе использование технологии искрового плазменного спекания (Spark Plasma

Sintering (SPS)) [15, 16]. Такие кварцоиды обладают рядом уникальных свойств, таких как термическая, биологическая и химическая устойчивость, что позволяет надежно хранить экологически опасный материал даже в экстремальных условиях многие десятилетия [17–19].

Кроме того, существует область практического применения высокоактивных отходов в электронно-лучевых технологиях с применением источников гамма-излучения от изотопов Co^{60} и Cs^{137} . Возможность использования этих изотопов для обработки семян, фруктов и овощей, пищевых продуктов; в медицине для стерилизации, для облучения крови, для обработки воды и др., открывает широкие возможности для разработки и исследования новых материалов [20–24]. К таким материалам относятся цезийсодержащие кварцоидные стекла (КС), которые могут быть использованы в качестве источника радиоактивного облучения [3, 24]. В представляемой работе предложено получение новых КС, содержащих цезий, на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС), легированных малыми добавками фтора и фосфора¹. Высокая адсорбционная способность ПС по отношению к ионам металлов из водных растворов их солей позволяет применить метод импрегнирования ПС раствором соли цезия для получения стекла с высоким содержанием Cs и обеспечения изоляции его максимального количества благодаря специфичности ионов цезия к поверхности ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В представляемой работе кварцоидные стекла были получены в результате сквозной кислотной проработки плоскопараллельных пластин (толщина 2 мм) двухфазного стекла состава (по анализу, мас. %) $6.77\text{Na}_2\text{O}$, $24.71\text{B}_2\text{O}_3$, 67.93SiO_2 , $0.16[\text{F}]$, $0.43\text{P}_2\text{O}_5$ с т.о. 550°C – 40 ч по известной методике¹. Полученные ПС состава (по анализу, мас. %) $0.17\text{Na}_2\text{O}\cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3\cdot 93.75\text{SiO}_2\cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.05\text{F}$ пропитывали водными и водно-аммиачными растворами CsNO_3 с концентрацией 0.3–0.6 М в течение 1–3 суток. Выбор концентраций и состава пропитывающих растворов основывался на более ранних работах авторов [25], предложенных для импрегнирования стекол близкого состава. Пористые стекла, полученные в результате кислотной проработки и/или последующего импрегнирования в водных растворах обозначали как микропористые (МИП), импрегнированные в водно-аммиачных растворах – макропористые (МАП).

Пропитанные ПС затем были подвергнуты тепловой обработке в муфельной печи СНОЛ-3/10 до схлопывания пор. Режим термообработки образцов по многостадийному температурно-временному режиму от комнатной температуры до 850°C для получения образцов кварцоидных стекол (КС НФФ) был разработан с учетом данных [26].

Изучение морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Lira при низких ускоряющих напряжениях (4.0 кВ) для компенсации явления зарядки поверхности в процессе исследования. Измерения проводили с поверхности скола образцов (разрешающая способность прибора 2.8–3.2 нм). Содержание цезия в КС НФФ определяли методом пламенной фотометрии (спектрометр “iCE 3000 Series” производства Thermo Fisher Scientific, США). Погрешность определения цезия составляла ± 3 отн. %. Рентгено-фазовый анализ (РФА) образцов исследуемых стекол в виде мелкодисперсного порошка проводили при помощи многофункционального порошкового рентгеновского дифрактометра RIGAKU SmartLab 3 (рентгеновская трубка с медным анодом; излучение линии $K_\alpha(\text{Cu})$; точность измерения $\pm 0.001^\circ$). Экспериментальные

¹ Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.

Таблица 1. Оценка усадки ПС НФФ после термической обработки

Условия пропитки	Толщина, мм	Усадка, %
Без пропитки	1.79	12
Водно-аммиачный раствор без CsNO ₃ – 3 сут	1.91	5
Водный раствор 0.3 М CsNO ₃ – 1 сут	1.80	11
Водный раствор 0.3 М CsNO ₃ – 3 сут	1.79	12
Водный раствор 0.6 М CsNO ₃ – 3 сут	1.80	11

спектры были обработаны в программе Origin Lab 8.6 32Bit с использованием функции сглаживания графиков методом FFT Filter.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было изучено распределение цезия по толщине образцов. Измерены линейные профили концентрации цезия с шагом 25 мкм. Измерения проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScan MX 2500S, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Измерения проводили во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Образцы КС НФФ-Cs запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.9 ± 0.01 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования морфологии некоторых образцов ПС НФФ, КС НФФ и КС НФФ.

На СЭМ снимках (рис. 1а–в) хорошо видна пористая структура образцов, причем для ПС, пропитанных в водно-аммиачном растворе нитрата цезия, она видна более четко. На основании данных СЭМ был оценен средний размер макропор, который соответствует размеру освободившихся ликвационных каналов, и находится в диапазоне 30–60 нм для МИП НФФ и 35–80 нм для МАП НФФ. СЭМ снимки спеченных кварцовидных стекол демонстрируют отсутствие пористой структуры (рис. 1г–е).

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного двухфазного стекла НФФ, ПС НФФ и КС НФФ. Наличие пика можно отнести к присутствию незначительного количества фазы α-кварца (карточка №000-83-2465, [27]), что соответствует результатам рентгено-дифракционного исследования образцов двухфазного и пористого стекол НФФ, проведенного авторами [28]. Наличие других кристаллических фаз этим методом не обнаружено. Следует отметить, что по данным [28] в ПС НФФ возможно присутствие микрокристаллических фаз типа ортофосфата натрия и Na₂SiF₆.

Установлено, что в процессе термообработки усадка образцов составляла 5–12% (табл. 1). Усадка определялась по изменению толщины образцов (погрешность измерения толщины образцов с помощью электронного штангенциркуля Dr. Iron составляла ±0.02 мм).

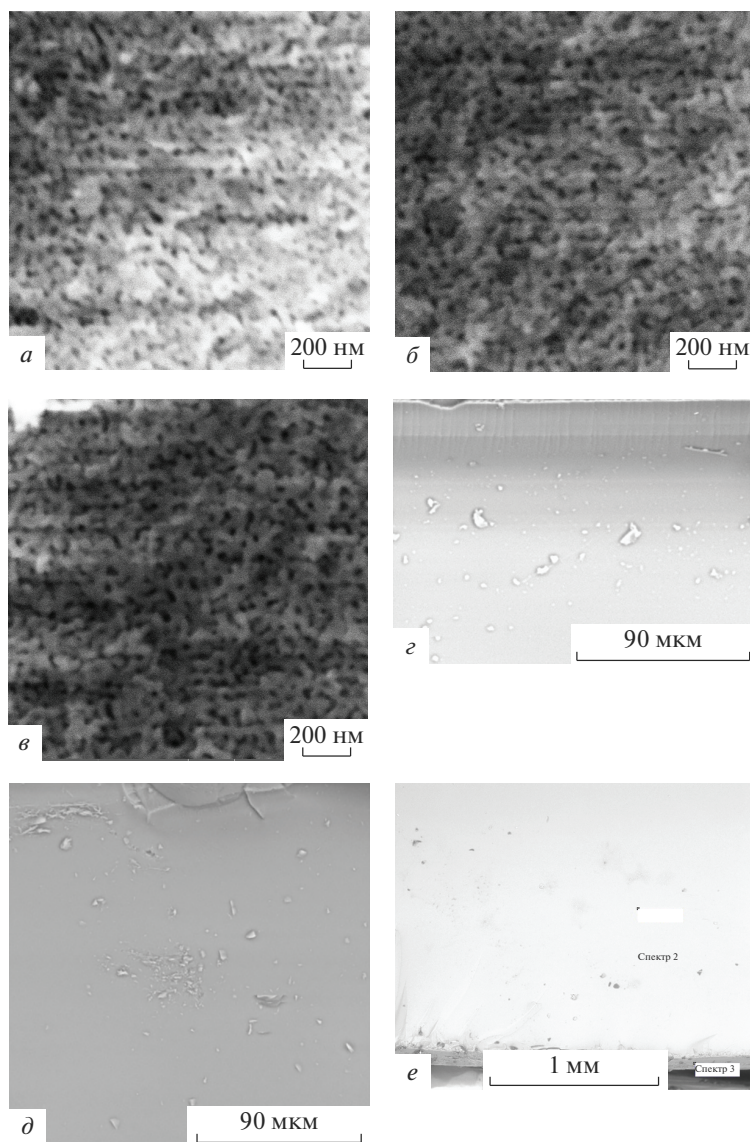


Рис. 1. СЭМ изображения: СЭМ изображение МИП НФФ после кислотной проработки исходного стекла НФФ в 4 М HNO_3 (а), СЭМ изображение МАП НФФ после обработки ПС НФФ в водно-аммиачном растворе без CsNO_3 в течение 3 сут (б), СЭМ изображение МИП НФФ-Сs после обработки ПС НФФ в водном растворе 0.6 М CsNO_3 в течение 3 сут (в), СЭМ изображение КС НФФ (з), СЭМ изображение КС НФФ-Сs (водно-аммиачный раствор без CsNO_3 – 3 сут) (д), СЭМ изображение КС НФФ-Сs (водный раствор 0.6 М CsNO_3 – 3 сут) (е).

В табл. 2 приведены результаты химического анализа КС НФФ на содержание цезия (в пересчете на оксид). Приведенные данные общего содержания Cs_2O демонстрируют тенденцию увеличения его содержания с увеличением времени пропитки и концентрации пропитывающего раствора.

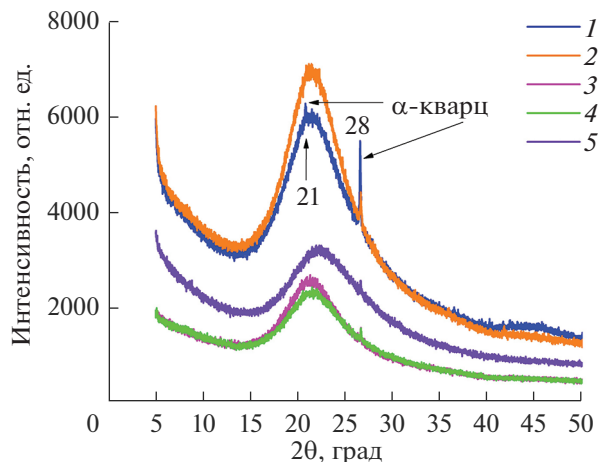


Рис. 2. Дифрактограммы стекол: исходного НФФ, ПС НФФ и КС НФФ (излучение $\text{CuK}\alpha$): 1 – НФФ исходное, 2 – ПС НФФ, 3 – КС НФФ-Cs (водно-аммиачный 0.6 М CsNO_3 – 3 сут), 4 – КС НФФ-Cs (водный 0.6 М CsNO_3 – 3 сут), 5 – КС НФФ-Cs (водный 0.3 М CsNO_3 – 3 сут).

Кроме того, по данным ЭДС было оценено распределение цезия по толщине образцов, которые показали, что цезий неравномерно распределен по толщине образца с учетом погрешности измерения (± 0.19 мас. %). Для образцов, обработанных в течение 3 суток, отмечена тенденция уменьшения содержания цезия от края пластины к центру. Установлено, что общее содержание цезия в синтезированных КС увеличивается (0.79–1.73 мас. %) с повышением концентрации пропитывающего раствора нитрата цезия для выбранных условий синтеза (концентрация водных растворов CsNO_3 0.3–0.6 М) и увеличением времени пропитки ПС (1–3 сут.) (рис. 3). Следует отметить, что наблюдаемый разброс концентраций в поверхностном слое и в центральной части образцов связан, скорее всего, с особенностями спекания ПС, а именно с улетучиванием цезия в процессе высокотемпературного спекания и происходящими диффузионными процессами, в ходе которых происходит перенос цезия к поверхности образцов [29].

Таблица 2. Содержание Cs_2O в образцах КС НФФ

Условия пропитки	Cs_2O , мас. %
Водный 0.3 М CsNO_3 – 1 сут	0.79
Водный 0.3 М CsNO_3 – 3 сут	0.87
Водный 0.6 М CsNO_3 – 1 сут	1.18
Водный 0.6 М CsNO_3 – 3 сут	1.73

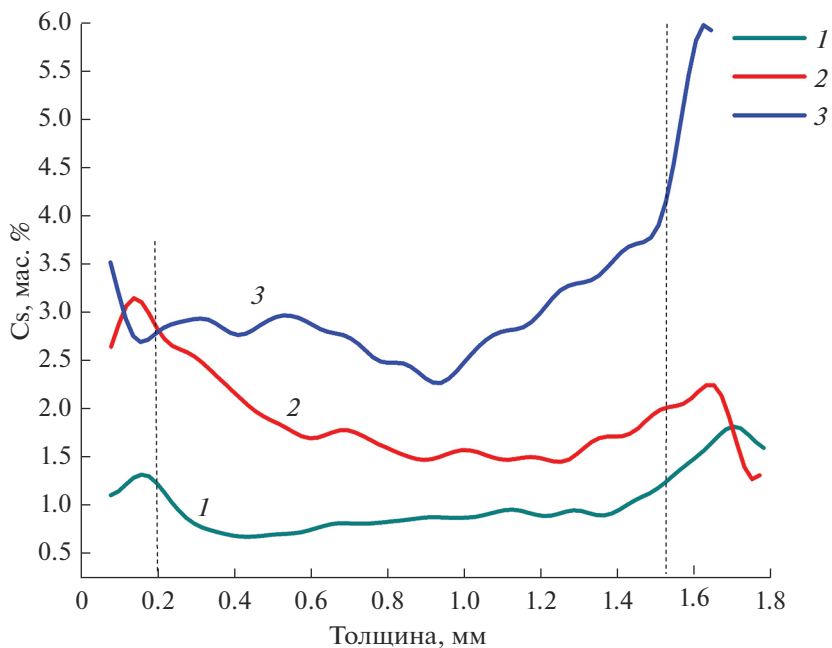


Рис. 3. Распределение Cs по толщине образцов КС НФФ-Cs по данным ЭДС: 1 – 0.3 М CsNO₃ – 1 сут, 2 – 0.3 М CsNO₃ – 3 сут, 3 – 0.6 М CsNO₃ – 3 сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы новых кварцоидных стекол, содержащих цезий, методом пропитки высококремнеземных ПС в водных растворах CsNO₃. Установлено, что общее содержание цезия в КС увеличивается (0.79–1.73 мас. % в пересчете на Cs₂O) с повышением концентрации пропитывающего раствора нитрата цезия для выбранных условий синтеза (концентрация водных растворов CsNO₃ 0.3 до 0.6 М) и увеличением времени пропитки ПС (1–3 сут). Полученные результаты дают основание продолжить исследования для отработки оптимальных условий синтеза кварцоидных стекол, содержащих цезий, с учетом их практического приложения.

Экспериментальные исследования, связанные с изучением морфологии образцов, выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей” при поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068), уникальный идентификационный номер RF – 2296.61321X0014.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)) .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selvakumar J., Maity S., Rajasekaran S., Chitra, S., Paul B. Thermo-physical behavior of borosilicate glasses in the presence of high-level radioactive liquid waste constituents // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 142. P. 2251–2261.

2. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview // *Radiochimica Acta*. 2017. V. 105. № 11. P. 927–959.
3. *Treleaven J., Gennery A., Marsh J., Norfolk D., Page L., Parker A., Saran F., Thurston J., Webb D.* Guidelines on the Use of Irradiated Blood Components prepared by the British Committee for Standards in Haematology Blood Transfusion Task Force // *British Journal of Haematology*. 2011. V. 152. № 1. P. 35–51.
4. *Xu K., Hrma P., Rice J.A., Schweiger M.J., Riley B.J., Overman N.R., Kruger A.A.* Conversion of nuclear waste to molten glass: cold-cap reactions in crucible tests // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. 99. P. 2964.
5. *Bibler N.E., Fellingner T.L., Marra S.L., O'Driscoll R.J., Ray J.W., Boyce W.T.* Tc-99 and Cs-137 Volatility from the DWPF Production Melter during Vitrification of the First Macrobatch at the Savannah River Site. Westinghouse Savannah River Company Aiken: 1999. S.C. 29808.
6. *Kamizono H., Kikkawa, S., Tashiro S., Nakamura H., Kanazawa H.* Air contamination by cesium in a canister containing nuclear waste glass // *J. Nucl. Mater.* 1987. V. 149. № 113.
7. *Parkinson B.G., Holland D., Smith M.E., Howes A.P., Scales C.R.* Effect of minor additions on structure and volatilization loss in simulated nuclear borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. P. 4076–4083.
8. *Asano M., Kou T., Yasue Y.* Mass spectrometric study of vaporization of cesium-containing borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 92. P. 245.
9. *Pletser D., Ohashi T., Yoshii Y., Lee W.E.* Temperature dependent volatilisation behaviour of Cs from two commercial adsorbents used at Fukushima measured using novel experimental apparatus // *Progress in Nuclear Energy*. 2018. V. 109. P. 214–222.
10. *Parkinson B.G., Holland D., Smith M.E., Howes A.P., Scales C.R.* The effect of Cs₂O additions on HLW wasteform glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. V. 351. P. 2425.
11. *Kosmulski M., Dawidowicz A.L., Szczypa J.* Adsorption of cesium on, and desorption from, controlled porous glasses // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. 1989. V. 131. № 2. P. 377–383.
12. *Pak V.N., Lyubavin M.V., Borisov A.N.* Temperature Dependence of Protonic Conductivity of Porous Glasses Saturated with Solutions of Cesium Dihydroorthophosphate in Orthophosphoric Acid // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. № 5. P. 708–711.
13. *Lago D.C., Nuñez M., Prado M.O.* Adsorption of CsCl on porous SiO₂ glass surface: experimental results and ab-initio calculations // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 440. P. 70–75.
14. *Abbasi A., Davarkhah R., Avanes A., Yadollahi A., Ghannadi-Maragheh M., Sepehrian H.* Development of Nanoporous Alumino-borosilicate as a Novel Matrix for the Sorption and Stable Immobilization of Cesium Ions // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019. V. 30. P. 369–378.
15. *Massoni N., Le Gallet S., Campayo L., Koch R.J., Misture S.T., Grandjean A., Bernard F.* Densification of non-radioactive porous siliceous particles loaded with cesium potassium copper hexacyanoferrate by spark plasma sintering // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. V. 41. № 2. P. 1506–1513.
16. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y., Kuryavii V.G., Kaidalova T.A., Teplukhina L.V., Portnyagin A.S., Slobodyuk A.B., Belov A.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A., Sergienko V.I.* SPS technique for ionizing radiation source fabrication based on dense cesium-containing core // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. V. 369. P. 25–30.
17. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Варшала Б.Г. // Л.: Наука. 1991. 276 с.
18. *Алексеева З.Д., Анфимова И.Н., Мазурин О.В. и др.* А. с. 631470 (СССР). Метод получения высококремнезёмного стекла // Бюллетень изобретений. 1978. № 41. С. 89.
19. Pat. 58-199746 (Japan). Glass rods with refractive index. Оpubл. 21.11.83.
20. *Miura T., Hachinohe M., Yunoki A., Hamamatsu S., Unno Y.* Validation of measurement comparability of NaI(Tl) scintillation detectors for radioactive cesium in brown rice sample by interlaboratory comparison // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. V. 326. P. 1225–1231.
21. *Paramonova T.A., Kuzmenkova N.V., Godyaeva M.M., Belyaev V.R., Ivanov M.M., Agapkina G.I.* Cesium-137 Root Uptake by Oat and Lettuce Test Crops from Radioactively Contaminated Chernozem under Model Experiment Conditions // *Moscow University Soil Science Bulletin*. 2018. V. 73. № 1. P. 18–25.
22. *Rump A., Ostheim P., Eder S., Hermann C., Abend M., Port M.* Preparing for a “dirty bomb” attack: the optimum mix of medical countermeasure resources // *Military Medical Research*. 2021. V. 8. article 3.
23. *Oh S.Y., Heo N.S., Shukla S., Kang S.-M., Lee I., Lee H., Bajpai V.K., Jang S.C., Huh Y.-K., Roh C., Huh Y.S.* Multi-stress radioactive-tolerant *Exiguobacterium acetylicum* CR1 and its applicability to environmental cesium uptake bioremediation // *Journal of Cleaner Production*. 2018. V. 205. P. 281–290.

24. *Hu P.-S., Chou H.-J., Chen C.-A., Wu P.-Y., Hsiao K.-H., Kuo Y.-M.* Devising Hyperthermia Dose of NIR-Irradiated $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ Nanoparticles for HepG2 Hepatic Cancer Cells // *Nanoscale Res. Lett.* 2021. V. 16. article 108. P. 1–10.
25. *Simmons C.J.* Ion-Exchange Method for Fabricating High-Silica Glasses // *J. Amer.Ceram.Soc.* 1981. V.64. N 4. P. 200–205.
26. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 У 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоподобного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. 17 с.: ил.
27. *Gutnikov S.I., Popov S.S., Efremov V.A., Ma P.-C., Lazoryak B.I.* Correlation of Phase Composition, Structure, and Mechanical Properties of Natural Basalt Continuous Fibers // *Natural Resources Research.* 2021. V. 30. P. 1105–1119.
28. *Antropova T., Drozdova I.* Features of the structure of phase-separated and porous borosilicate glasses with/without an impurity of fluorid-ions according to electron microscopy // *Optica Applicata.* 2008. V. 38. N. 1. P. 17–24.
29. *Ma J., Fang Z., Yang X., Wang B., Luo F., Zhao X., Wang X., Yang Y.* Investigating hollandite–perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium // *Journal of Materials Science.* 2021. V. 56. № 16. P. 9644–9654.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2022 г. О. Ю. Голубева¹, *, Е. Ю. Бразовская¹, Ю. А. Аликина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: olga_isc@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.22 г.

После доработки 04.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Проведено исследование сорбционной способности и пористо-текстурных характеристик синтетического монтмориллонита, подвергнутого кислотной активации в 3 М растворе HCl в различных режимах. Однофазный монтмориллонит, отвечающий химической формуле $\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получен в гидротермальных условиях. Установлено, что кислотная обработка синтетического монтмориллонита приводит к увеличению его удельной поверхности (от 170 до 356 м²/г), которое сопровождается значительным снижением степени адсорбции органического красителя метиленового голубого (с 60 до 25–30% в зависимости от режима обработки) и ионов свинца (с 35 до 27%) из водных растворов.

Ключевые слова: монтмориллонит, кислотная активация, сорбция, метиленовый голубой, ионы свинца

DOI: 10.31857/S0132665122600236

Известно, что обработка глинистых минералов кислотами может приводить к резкому увеличению их каталитической и сорбционной способности [1–7]. Кислотная обработка бентонитовых глин, то есть глин, состоящих не менее чем на 60–70% из минералов группы монтмориллонита, является распространенной в технологии стадией получения глин с высокой удельной поверхностью [4]. В связи с этим было проведено довольно много исследований по кислотной активации глин и высказаны различные предположения о механизме кислотно-глинистых реакций. Однако вопрос о взаимодействии кислот с глинистыми минералами продолжает оставаться во многом неясным, что связано с различным фазовым и минеральным составом глин различных месторождений. Одним из путей решения данной проблемы является исследование влияния кислотной обработки на синтетические образцы, на 100% состоящих из монтмориллонита.

В работе исследованы сорбционные свойства синтетического монтмориллонита $\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, подвергнутого кислотной обработке в различных режимах. Монтмориллонит синтезировали в гидротермальных условиях при 350°C с использованием ранее описанной методики [8]. По данным химического анализа полученный образец имеет следующий состав (в мас. %): 55% SiO₂, 22.82% Al₂O₃, 8.04% MgO и 2.69% Na₂O.

Кислотную обработку проводили в 3 М растворе HCl в различных режимах, представленных в табл. 1.

Таблица 1. Условия обработки в 3 М растворе HCl и пористо-текстурные характеристики образцов монтмориллонита

Обозначение образца	Условия обработки		$S_{уд}^*$, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
	T , °C	t , мин		
1	Без обработки		170	3.6
2	25	30	192	3.7
3	80	30	265	3.9
4	80	120	310	3.9
5	80	240	356	3.9

* Удельная поверхность по данным низкотемпературной адсорбции азота, расчет по методу Браннауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы исходного и кислотнo-обработанных образцов монтмориллонита. Из представленных дифрактограмм видно, что синтезирован однофазный образец со структурой монтмориллонита, о чем свидетельствует наличие и положение характерных пиков отражения (hkl) в области 7° (001), 19° (110), 28° (004), 35° (201) и 60° – 62° (060 и 330). Кислотная обработка не приводит к разрушению каркаса монтмориллонита, что следует из сохранения положений и интенсивностей основных пиков на дифрактограмме, за исключением рефлекса (004) и (060), который исчезает постепенно по мере увеличения продолжительности и температуры кислотной обработки. Также наблюдается сдвиг положения базального рефлекса d_{001} в область малых углов для образцов, подвергнутых кислотной обработке, а также значительное снижение его интенсивности для образцов, обработанных кислотой при 80°C . Это свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния образцов и частичном разрушении пакетной структуры.

С целью оценки влияния кислотной обработки на сорбционные свойства исследуемых образцов монтмориллонита была изучена кинетика адсорбции катионного кра-

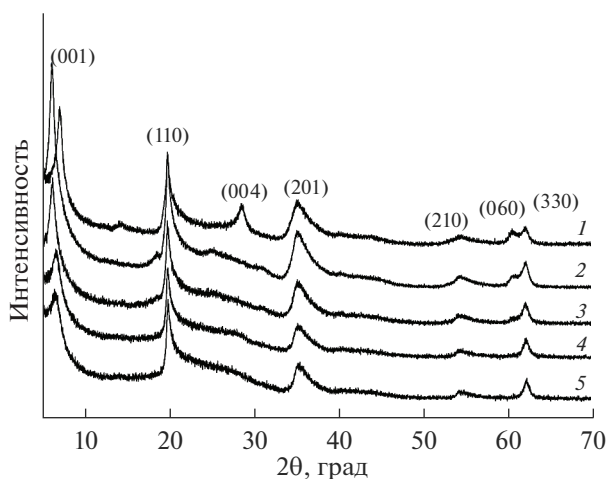


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного и кислотнo-обработанных в различных режимах образцов монтмориллонита (обозначения образцов приведены в соответствии с табл. 1).

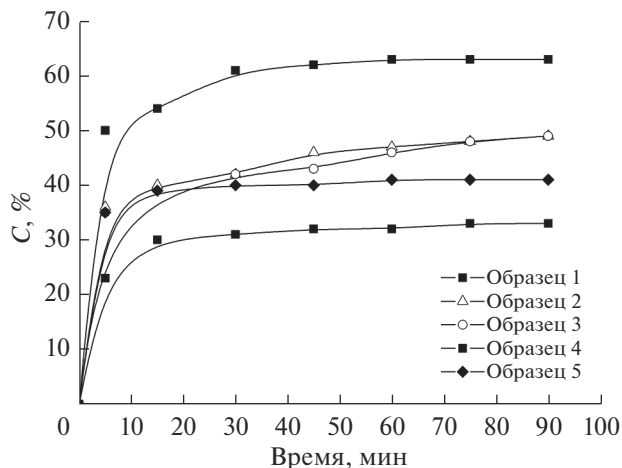


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции МГ образцами монтмориллонита, подвергнутого кислотной обработке в различных режимах (обозначения образцов соответствуют обозначениям в табл. 1).

сителя метиленового голубого $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (МГ) и ионов свинца из водных растворов. Исследования проводили с использованием методик, описанных в [9, 10].

Для проведения экспериментов 20 мг образца диспергировали в водном растворе МГ с концентрацией 1.5 г/л или водном растворе нитрата свинца с концентрацией 50 мг/л при температуре $(25 \pm 1)^\circ C$. Эксперименты проводили при перемешивании с регулярным забором проб в течение 90 мин, что соответствовало моменту установления равновесия. Каждую пробу фильтровали и определяли концентрацию сорбируемого компонента в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений. Концентрацию МГ определяли с использованием УФ-спектрофотометрии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 246 нм [11]. Содержание ионов свинца в исследуемых растворах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000.

Имеющиеся в литературе данные по адсорбции МГ кислотно-активированными глинистыми минералами, содержащими монтмориллонит, свидетельствуют об увеличении их адсорбционной способности после кислотной обработки (например, [12–14]). Как видно из результатов, представленных на рис. 2, это не так в случае образцов синтетического монтмориллонита.

Обработка образцов в 3 М растворе HCl различной продолжительности (от 30 мин до 4 ч) и в различных температурных режимах (20 и $80^\circ C$) во всех случаях приводит к снижению адсорбционной способности образцов по отношению к МГ. Увеличение продолжительности обработки ведет к существенному снижению степени адсорбции МГ из водных растворов. Подобный результат был получен и при исследовании адсорбционной емкости кислотно-активированных образцов по отношению к ионам свинца. Так, за время обработки образцов раствором нитрата свинца с концентрацией 50 мг/л в течение 60 мин, степень извлечения ионов свинца образцом монтмориллонита составила 35%, кислотная обработка в различных режимах привела к постепенному снижению этого показателя до 27%. При этом результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали рост удельной поверхности и незначительное увеличение диаметра пор.

По данным исследования образцов методом рентгеновской дифракции кристаллическая структура образцов не была разрушена. Результаты химического анализа показали полное вымывание ионов натрия из структуры образцов. Таким образом, сорбционная емкость монтмориллонита вероятнее всего обусловлена главным образом катионным обменом, в то время как в работах, посвященным исследованию адсорбции природными бентонитовыми глинами часто делается вывод о влиянии размера пор, увеличивающегося в ходе кислотной активации, на адсорбцию МГ. Причем чем больше концентрация кислоты и продолжительность обработки, тем выше сорбционная способность образцов. Так в работе [12] максимальное значение адсорбции по МГ зафиксировано у образца, обработанного 30% H_2SO_4 в течение 6 ч, адсорбционная способность такого образца возросла в 2.9 раза по сравнению с немодифицированным образцом природной глины. Различие в поведении кислотно-активированных природных бентонитовых глин и синтетических монтмориллонитов, вероятно, обусловлено отсутствием примесных фаз в исследуемом образце. Повышение адсорбционной способности природных глинистых минералов после их кислотной обработки может быть связано не с увеличением пористости монтмориллонита, как предполагалось ранее, а с растворением и удалением всевозможных примесных фаз, приводящим к получению мономинерального продукта, разрушением вторичной структуры (крипструктуры) и увеличением доступа адсорбируемого компонента к поверхности адсорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова Думка. 1975. 351 с.
2. *Shattar S.F.A., Zakaria N.A., Foo K.Y.* One step acid activation of bentonite derived adsorbent for the effective remediation of the new generation of industrial pesticides // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. 20151.
3. *Komadell P.* Acid activated clays: Materials in continuous demand // *Applied Clay Science.* 2016. V. 131. P. 84–99.
4. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Локтева Е.С., Лунин В.В.* Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глин отечественных месторождений // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2010. Т. 51. № 2. С. 75–80.
5. *Дуадова А.Л., Межидов В.Х., Висханов С.С.* Кислотная модификация бентонитов различного химического состава // *Изв. ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.* 2015. № 1. С. 118–123.
6. *Финевич В.П., Алерт Н.А., Карпова Т.Р., Дулякин В.К.* Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // *Рос. хим. жур. (Ж. Рос. хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева).* 2007. № 4. С. 69–74.
7. *Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтияров О.И.* Кислотная активация бентонитовой глины // *Вестник ЮУрГУ.* 2012. № 24. С. 57–61.
8. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016. V. 224. P. 271–276.
9. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science.* 2020. V. 199. 105879.
10. *Голубева О.Ю., Масленикова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П.* Сорбция ионов свинца(II) и паров воды синтетическими гидро- и алюмосиликатами со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией // *Физ. и хим. стекла.* 2014. Т. 40. № 2. С. 343–350.
11. *Ghosh D., Bhattacharyya K.G.* Adsorption of methylene blue on kaolinite // *Applied Clay Science.* 2002. V. 20. P. 295–300.
12. *Кормош Е.В.* Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной очистки сточных вод / *Кормош Екатерина Викторовна: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11.* Белгород. 2009. 184 с.
13. *Sarma G.K., SenGupta S., Bhattacharyya K.G.* Blue adsorption on natural and modified clays // *Separation Science and Technology.* 2011. V. 46. I. 10. P. 1602–1614.
14. *Gil A., Mouzdahir Y.El, Elmchaouri A., Vicente M.A., Korili S.A.* Equilibrium and thermodynamic investigation of methylene blue adsorption on thermal- and acid-activated clay minerals // *Desalination and Water Treatment.* 2013. V. 51. P. 13–15.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$,
ДОПИРОВАННЫХ Eu^{3+}

© 2022 г. О. Л. Белоусова¹, *, Д. С. Ершов¹, Е. С. Деркачева¹, В. Л. Уголков¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: olgabelousova80@gmail.com

Поступила в редакцию 01.08.22 г.

После доработки 04.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Кристаллизацией из расплава получены образцы ряда гомогенных твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$: $y\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.63$, $y = 0.001$; 0.01; 0.1; 0.2; 0.4). Проведены исследования методами рентгенофазового и термического анализов. Определены параметры элементарной ячейки, температуры плавления и кристаллизации.

Ключевые слова: $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, твердые растворы, Eu^{3+} , кристаллизация из расплава, рентгенофазовый анализ, люминофоры

DOI: 10.31857/S0132665122600583

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликаты щелочноземельных металлов, легированные различными редкоземельными элементами, являются перспективными соединениями для получения люминофоров и активных сред для лазеров. В системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ такими являются метастабильное тройное соединение $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и стабильное соединение $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Люминофоры $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} могут эффективно работать в УФ-области [1, 2]. Боросиликат $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: Eu^{3+} является перспективным для использования в качестве красного фосфора для белых светоизлучающих диодов [3]. В работе [4] были исследованы люминесцентные свойства материалов на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, содержащего 0.1 мол. % Eu_2O_3 или Dy_2O_3 . При этом однофазный продукт получен не был, в качестве примесной фазы в образцах присутствовал силикат SrSiO_3 . Известны работы по получению твердофазным методом синтеза однофазных материалов на основе боросиликата стронция, допированного европием, с общей формулой $\text{Sr}_{3-2x}\text{Eu}_x\text{Na}_x\text{B}_2\text{SiO}_8$ ($x = 0.01-0.20$), и исследованию их люминесцентных свойств [5].

Актуальной является задача получения люминофоров основных цветов на базе матриц одной системы. Впервые были получены и исследованы гомогенные твердые растворы на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [6–8]. Были изучены условия образования твердых растворов на основе соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и установлены пределы смесимости. Были синтезированы образцы с содержанием SiO_2 1.25, 2.5, 3.75 мол. % для уточнения границы смесимости. Разрыв смесимости в ряду твердых растворов $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 - \text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ наблюдался в области, близкой к $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Анализ дифрактограмм показал, что в интервале составов с содержанием SiO_2 0–3.125 мол. % наблюдаются только пики $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, интервал 3.125–4.38 мол. %

является гетерогенным, а начиная с содержания SiO_2 4.38 мол. % ($x = 0.86$) при 1000°C образуются гомогенные твердые растворы. Все твердые растворы также могут быть получены кристаллизацией из расплава, но только после многоступенчатого твердофазного синтеза. Образцы, подвергавшиеся плавлению сразу после предварительного обжига при 900°C , помимо самого твердого раствора содержат примесные фазы $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrSiO_3 и Sr_2SiO_4 . Параметры решетки твердых растворов при этом отклоняются от зависимости, полученной для гомогенных твердых растворов. Данные о термической стабильности твердых растворов и их структуре позволяют предположить, что на их основе можно создавать широкий ряд люминесцентных материалов для светодиодов [7, 8].

Цель настоящей работы – получение боросиликатов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}:\text{yEu}^{3+}$ ($x = 0.63$, $y = 0.001$; 0.01 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.4), изучение их фазового состава и термического поведения (плавление, кристаллизация), разработка методики синтеза гомогенных твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердых растворов состава $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}:\text{yEu}^{3+}$ ($y = 0.001$, 0.01 , 0.1 , 0.2 , 0.4) осуществляли твердофазным методом и кристаллизацией из расплава. В качестве исходных реагентов были использованы SrCO_3 (“ос. ч.” 7-4), H_3BO_3 (“х. ч.”), SiO_2 (“ос. ч.” 14-4), Eu_2O_3 (“ос. ч.”). Смеси, содержащие оксиды в заданных соотношениях, гомогенизировали измельчением в яшмовом барабане в течение 6 ч. После их предварительного обжига при 800°C и повторного измельчения из полученных порошков были отпрессованы образцы в виде таблеток, которые далее подвергали последовательной термообработке при температурах 900°C (96 ч), 1000°C (40 ч). Синтез проводили в печах КО – 14 с карбид-кремниевыми нагревателями и камерной электропечи сопротивления ТК.5.6.1800.ДМ с нагревателями из дисилицида молибдена, на воздухе в Pt тиглях. Отожженные при 1000°C образцы были измельчены, расплавлены при $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ и закристаллизованы на воздухе на платиновой подложке.

Определение фазового состава полученных образцов проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах Rigaku, ДРОН-3, CuK_α -излучение, режим работы рентгеновской трубки 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки на отражение, позиционно-чувствительный детектор. Интервал углов $2\theta = 5^\circ\text{--}75^\circ$; шаг $0.01^\circ\text{--}0.03^\circ$; экспозиция в точке 1–5 с. Первичную обработку данных РФА и расчет параметров кристаллической решетки полученных материалов осуществляли в программном комплексе PDWIN (НПО Буревестник). Фазовый состав образцов определяли с помощью международной базы порошковых рентгендифракционных данных ICDD (PDF-2).

Термическое поведение полученных материалов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 429 с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа “TG + DSC”, скорость нагревания составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При синтезе составов $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}:\text{yEu}^{3+}$ ($y = 0.001$; 0.01 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.4) твердофазным методом при 1000°C и 24 часах выдержки однофазные твердые растворы не были получены. Увеличение времени выдержки при 1000°C до 40 ч не приводит к изменению фазового состава. Образцы содержат преимущественно силикаты стронция, а также бораты и силикат европия, образование твердого раствора $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ в

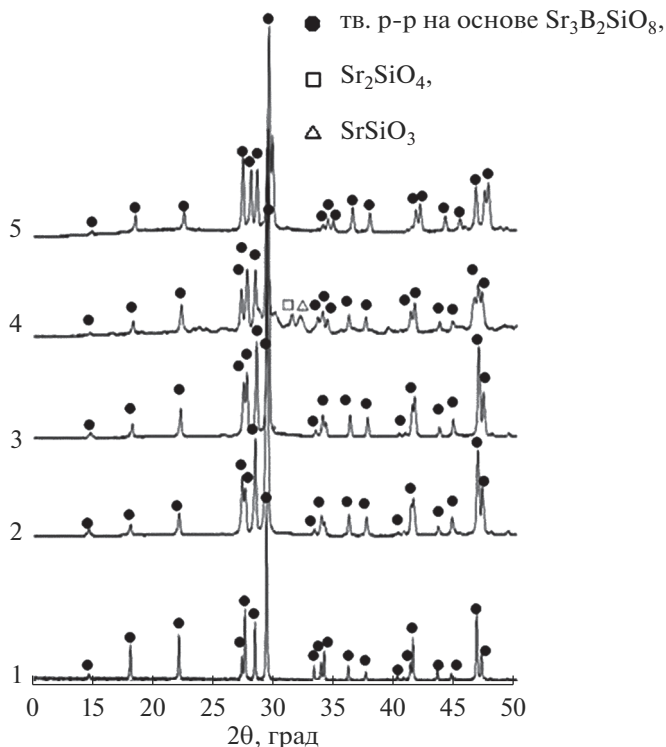


Рис. 1. Дифрактограммы составов $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}:y\text{Eu}^{3+}$, полученных кристаллизацией из расплава, где y : 1) 0, 2) 0.001, 3) 0.01, 4) 0.1, 5) 0.4, 1–3, 5 – плавление после обжига при 1000°C , 4 – после 900°C .

минимальных количествах начинается в составе с содержанием 0.1 Eu^{3+} . РФА закристаллизованных составов, полученных после плавления отожженных при 1000°C (40 ч) образцов показал, что составы с $(0-0.1)\text{Eu}^{3+}$ представляют собой гомогенные твердые растворы на основе $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ (рис. 1, дифрактограммы 1–3, 5). Закристаллизованный состав $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}:0.4\text{Eu}^{3+}$, содержащий ионы европия в довольно большом количестве, чтобы оказать модифицирующее влияние на процессы синтеза, был получен из образцов, отожженных при 900°C . РФА показал, что, помимо твердого раствора на основе $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ в составе присутствуют также силикаты стронция (рис. 1, дифрактограмма 4).

Гетеровалентное замещение происходит по схеме $3\text{Sr}^{2+} \rightarrow 2\text{Eu}^{3+} + \square$ и приводит к образованию вакансий по кислороду [9]. Известно, что при частичном замещении Sr^{2+} ионами Eu^{3+} возникают дефекты положительного заряда ($\text{Eu} + \text{Sr}$), которые могут негативно влиять на люминесценцию. Для компенсации заряда вводят ионы щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) [5].

Полученные твердые растворы кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$. Были рассчитаны параметры элементарной ячейки всех полученных твердых растворов (табл. 1). Очевидно, что введение Eu^{3+} , а также изменение его концентрации оказывает влияние на изменение параметров

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11} : y\text{Eu}^{3+}$

$y\text{Eu}^{3+}$	Параметры элементарной ячейки			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0.000	12.1800 (19)	3.8792 (10)	5.39137 (80)	254.735 (58)
0.001	12.1645 (14)	3.87730 (53)	5.38418 (70)	253.948 (42)
0.01	12.1352 (32)	3.87401 (10)	5.3666 (19)	252.295 (91)
0.1	12.1103 (28)	3.8651 (64)	5.3481 (25)	250.331 (30)
0.2	12.0598 (44)	3.87316 (10)	5.30221 (22)	247.664 (25)
0.4	11.9992 (32)	3.8916 (13)	5.2775 (15)	246.437 (91)

элементарной ячейки. Объем элементарной ячейки уменьшается примерно на 3% в соответствии с замещением крупного атома Sr^{2+} ионным радиусом 1.20 Å на меньший атом Eu^{3+} с ионным радиусом 1.09 Å :

$$y = 0 - V = 254.735 (58) \text{ Å}^3,$$

$$y = 0.4 - V = 246.437 (91) \text{ Å}^3.$$

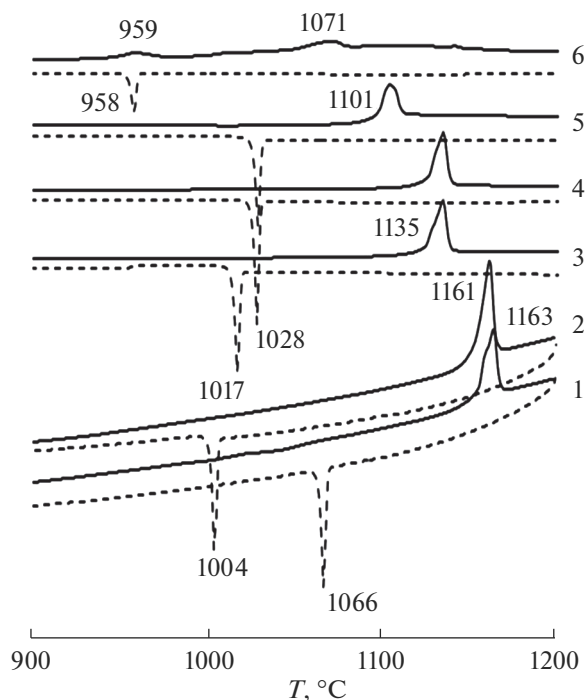


Рис. 2. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии: 1) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, 2) $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$, 3)–6) $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11} : y\text{Eu}^{3+}$, где y : 3) 0.001; 4) 0.01; 5) 0.1; 6) 0.4. Сплошная линия – нагревание, пунктирная линия – охлаждение.

Значения параметров a и c также уменьшаются, b практически не изменяется:

$$y = 0 - a = 12.1800 (19) \text{ \AA}, b = 3.8792 (10) \text{ \AA}, c = 5.39137(80) \text{ \AA}$$

$$y = 0.4 - a = 11.9992 (32) \text{ \AA}, b = 3.8916 (13) \text{ \AA}, c = 5.2775 (15) \text{ \AA};$$

Основной кристаллической структуры $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, на базе которого были получены допируемые твердые растворы $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$, являются боросиликатные псевдоцепочки, вытянутые вдоль оси b . Структура состоит из полиэдров (Si, B) – O, а атомы Sr расположены между цепями. Псевдоцепочки (Si, B) – O наименее чувствительны к замещению $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, о чем и свидетельствует наименьшее изменение параметра b .

Подробно влияние соотношений Sr/Eu и B/Si на структурные характеристики, а также люминесцентные свойства полученных твердых растворов были рассмотрены в работе [9], при этом для них была предложена структурная формула $\text{Sr}_{3-1.5x}\text{Eu}_x\text{B}_{2+y}\text{Si}_{1-y}\text{O}_{8-y/2}$.

На рисунке 2 представлены результаты термического анализа $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, твердого раствора на его основе $\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ и допированных твердых растворов $\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11} \cdot y\text{Eu}^{3+}$ с различным содержанием Eu^{3+} . На кривых нагревания и охлаждения 1–5 присутствуют только эффекты, соответствующие плавлению и кристаллизации. Температура плавления от $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (1163°C) к $\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ (1161°C) снижается незначительно, что характерно для систем с твердыми растворами. Кристаллизация $\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ происходит со значительным переохлаждением по сравнению с кристаллизацией тройного соединения, что связано, скорее всего, с деформацией решетки в твердых растворах. Параметры элементарной ячейки закристаллизованных расплавов при этом:

$$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8 \quad a = 12.361(4) \text{ \AA}, b = 3.927(1) \text{ \AA}, c = 5.419(1) \text{ \AA}, V = 263.05(11) \text{ \AA}^3.$$

$$\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11} \quad a = 12.180(2) \text{ \AA}, b = 3.8792(1) \text{ \AA}, c = 5.3913(1) \text{ \AA}, V = 254.736(6) \text{ \AA}^3.$$

Введение в твердые растворы $\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11}$ 0.001Eu^{3+} и 0.01Eu^{3+} приводит к понижению температуры плавления составов почти на 30°C по сравнению с тройным соединением и твердым раствором, не содержащим европий, температуры кристаллизации несколько повышаются. Дальнейшее увеличение содержания европия снижает температуру плавления состава $\text{Sr}_{2.372}\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11} \cdot y\text{Eu}^{3+}$ еще на 30°C, что может быть связано со свойствами РЗЭ активировать процессы синтеза и спекания [10]. На уменьшение температуры плавления, скорее всего, оказывают влияние и деформации решетки, связанные с гетеровалентным замещением и возникновением вакансий. Температура кристаллизации при этом существенно не изменяется.

Для состава с содержанием 0.4Eu^{3+} , полученного кристаллизацией из расплава образцов, отожженных при 900°C, на кривой нагревания отмечены два эффекта, первый из которых при 959°C связан с плавлением примесных фаз, а второй при 1071°C относится к полному плавлению смеси (рис. 2, кривая 6). При этом закристаллизованный расплав образцов этого состава, прошедших все стадии термообработки в интервале температур 800–1000°C, показал только один эффект, соответствующий плавлению, при 1075°C. Очевидно, что получение гомогенных твердых растворов методом кристаллизации из расплава требует последовательного проведения длительных предварительных изотермических термообработок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены однофазные твердые растворы $\text{Sr}_{2.37}\text{B}_2\text{Si}_{0.37}\text{O}_{6.11} \cdot y\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, 0.4$) методом кристаллизации из расплава. Установлено, что предвари-

тельная термообработка составов в интервале температур 800–1000°C необходима для получения гомогенного продукта. Введение Eu^{3+} понижает температуру плавления твердых растворов, приводит к уменьшению объема элементарной ячейки на 3%. Синтез по разработанной методике позволяет получать широкий ряд составов боросиликатов, допированных Eu^{3+} , вплоть до концентрации 0.4 Eu^{3+} .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИХС РАН (тема 1021050501072-8-1.4.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Zhang Z., Zhang J. Electronic properties and rare-earth ions photoluminescence behaviors in borosilicate: $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 813–820.
2. Verstege J.M.P.J., Ter Vrugt J.W., Wanmaker W.L. Luminescence of Eu^{2+} -activated $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 3588–3589.
3. Wang L., Wang Yu. Luminescent properties of Eu^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: A red-emitting phosphor for white light-emitting diodes // J. of Luminescence. 2011. V. 131. P. 1479–1481.
4. İsrail Şabikoğlu. Synthesis of Eu and Dy doped $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ using solid state reaction and investigation of radio and photoluminescence properties of these materials // J. of Alloys and Compounds. 2013. V. 556. P. 135–138.
5. Jianfeng Sun, Wenlin Zhang, Dezhong Shen and Jiayue Sun. Intense Red Light Emission of Eu^{3+} -Doped $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ for White Light-Emitting Diodes // J. of The Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 4. P. 107–114.
6. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ borosilicate // J. Solid St. Chem. 2010. V. 183. P. 2352–2357.
7. Белоусова О.Л., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Твердые растворы ряда $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ в тройной системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 910–915.
8. Volkov S., Bubnova R., Bolotina N. Incommensurate modulation and thermal expansion of $\text{Sr}_3\text{B}_{2+x}\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-x/2}$ solid solutions // Acta Cryst. 2015. B. 71. P. 489–497.
9. Krzhizhanovskaya M.G., Volkov S.N., Povolotskiy A.V. Crystal structure, thermal expansion and fluorescence of $\text{Sr}_{3-1.5x}\text{Eu}_x\text{B}_{2+y}\text{Si}_{1-y}\text{O}_{8-y/2}$ phosphors. // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 260. P. 124151.
10. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справ. изд. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ
ЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА**

© 2022 г. О. Ю. Голубева*

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

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

Поступила в редакцию 03.08.22 г.

После доработки 03.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Исследована морфология частиц алюмо-магниевого монтмориллонита различного химического состава, синтезированного в условиях ступенчатой гидротермальной термообработки гелей в диапазоне от 200 до 300°C. Проведено сравнение морфологий частиц, синтезированных в условиях статической и ступенчатой термообработки. Показана возможность получения частиц со сферической и губчатой морфологиями с различной пористостью, зависящими от условий термообработки и химического состава монтмориллонита.

Ключевые слова: монтмориллонит, гидротермальный синтез, морфология

DOI: 10.31857/S0132665122600431

Монтмориллонит – глинистый минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов, обладающий способностью к сильному набуханию и имеющий ярко выраженные сорбционные свойства [1, 2]. В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены соединения со структурой монтмориллонита заданного химического состава и с определенными пористо-текстурными характеристиками. Так, ранее в работах [3, 4] была показана возможность синтеза алюмосиликатов со структурой монтмориллонита, отвечающих общей химической формуле $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$), с различной степенью изоморфного замещения магния на алюминий в октаэдрических слоях. Монтмориллонит получали при температурах от 200 до 350°C, автогенном давлении от 20 до 70 МПа, продолжительности синтеза от 5 до 288 ч. Было установлено, что наибольшее влияние на кристаллизацию монтмориллонита оказывает температура и продолжительность синтеза. Размер частиц образцов в плоскости, перпендикулярной оси *c*, составлял 20 ± 3 нм и не зависел от условий синтеза и химического состава образцов. В зависимости от условий синтеза при статической термообработке исходных гелей были получены как деламинированные образцы в форме нанослоев, в ряде случаев закручивающиеся в трубки, так и образцы с пакетной структурой.

Исследование влияния условий синтеза слоистых силикатов со структурой каолинита показало возможность их получения с различной морфологией [5, 6]. Так, изменяя условия гидротермальной обработки исходных гелей, были получены образцы каолинита со сферической, трубчатой, пластинчатой и наногубчатой морфологиями. Образцы с различной морфологией значительно отличались по физико-химическим свойствам, сорбционной способности и биологической активности [5, 6].

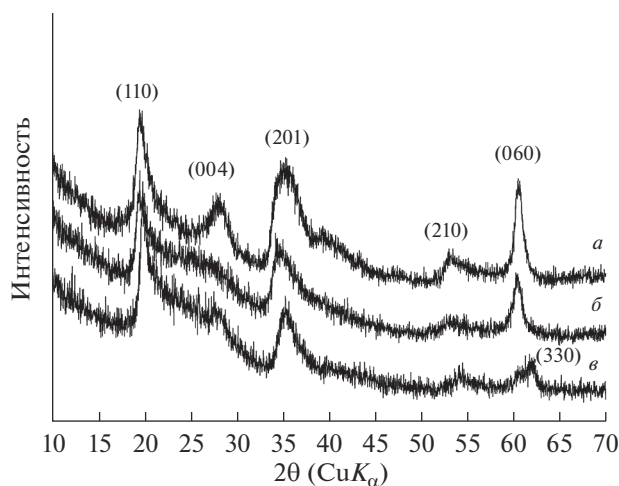


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов монтмориллонита, синтезированных в условиях ступенчатой термообработки: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в).

Целью работы было изучить возможность получения монтмориллонита с различной морфологией частиц. Синтез проводили из высушенных гелей соответствующих составов. В качестве исследуемых образцов было выбрано 3 состава монтмориллонита, отвечающего химической формуле $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, различающихся степенью замещения магния в октаэдрических слоях на алюминий: с $x = 1$ ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, аналог природного сапонита), $x = 0.9$ ($\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и $x = 0.5$ ($\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Гидротермальную обработку гелей проводили в водной среде в стальных автоклавах с платиновыми тиглями с использованием ступенчатого режима термообработки: 200°C (24 ч)– 250°C (24 ч)– 300°C (24 ч).

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов (рентгеновский дифрактометр D8-Advance, Bruker). Получены однофазные образцы со структурой монтмориллонита, о чем свидетельствует положение характерных пиков отражений hkl 19° (110), 28° (004), 35° (201), 60° – 62° ((060) и (330)). Характер дифрактограмм свидетельствует об изменениях в структуре образцов по мере увеличения степени замещения атомов магния на алюминий и переходе диоктаэдрической структуры образцов ($2\theta = 60.8$, $d = 1.48 \text{ \AA}$, (060)) в триоктаэдрическую ($2\theta = 62.3$, $d = 1.52 \text{ \AA}$, (330)).

На рис. 2 приведены результаты исследования морфологии синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss Merlin instrument (Oberkochen, Germany)). Для сравнения представлены также электронные микрофотографии образцов, синтезированных в условиях статической термообработки гелей соответствующего состава при 350°C в течение трех суток. Из полученных результатов следует, что ступенчатая термообработка гелей, соответствующих составу сапонита $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, приводит к формированию образца с закрытыми порами, что, скорее всего, скажется на сорбционной способности образца в сторону ее снижения. Ступенчатая термообработка геля, отвечающего составу $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приводит к формированию как тонких слоев, так и сферических частиц. Возможность формирования сферических частиц для слоистых силикатов со структурой монтмо-

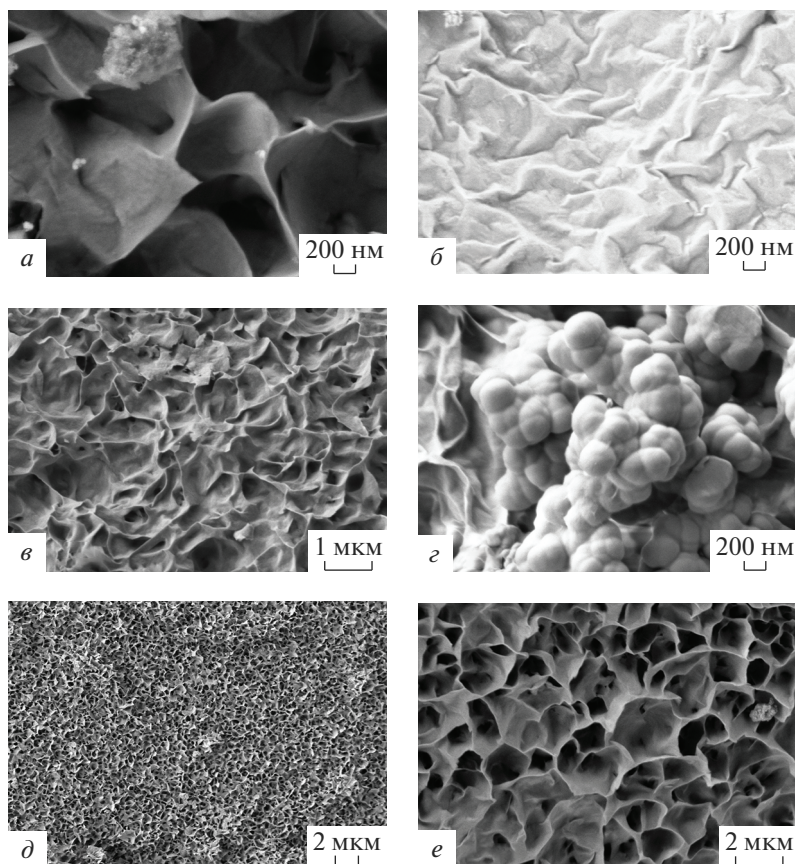


Рис. 2. Результаты исследования морфологии образцов методом СЭМ: образцы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированные в условиях статической и ступенчатой термообработки, соответственно (а, б), образцы $\text{Na}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированные в условиях статической и ступенчатой термообработки, соответственно (в, з), образцы $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированные в условиях статической и ступенчатой термообработки (д, е) соответственно.

риллонита описывается впервые. Для образцов, синтезированных из гелей составов $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в условиях ступенчатой термообработки характерно формирование губчатых структур с открытой пористостью. Такая же морфология характерна и для монтмориллонита этого же состава, полученного при статической термообработке. Такие структуры вероятнее всего будут обладать наибольшей сорбционной способностью.

Таким образом, результаты исследования влияния режима термообработки исходных гелей на морфологию формирующихся из них частиц монтмориллонита показали возможность получения частиц с различной морфологией. Морфология частиц определяется как режимом термообработки, так и химическим составом монтмориллонита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bergaya F., Lagaly G.* Chapter 1. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, Editor(s): Faïza Bergaya, Benny K.G. Theng, Gerhard Lagaly, Developments in Clay Science, Elsevier, Volume 1, 2006, P. 1–18.
2. *Везенцев А.И., Королькова С.В., Буханов В.Д.* Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости. Серия естественные науки. 2010. №9 (80). Вып. 11. С. 119–123.
3. *Голубева О.Ю., Ульянова Н.Ю., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Мокеев М.В.* Синтетические наноглины со структурой монтмориллонита: получение, структура и физико-химические свойства. // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 753–763.
4. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 224. P. 271–276.
5. *Аликина Ю.А., Калашикова Т.А., Голубева О.Ю.* Сорбционная способность алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 54–64.
6. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khatova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.* Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 22. P. 17008–17018.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

© 2022 г. Е. Ю. Бразовская¹, *, Л. Н. Куриленко¹, О. Ю. Голубева¹

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

**e-mail: brazovskaya.ics@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.08.22 г.

После доработки 03.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

Исследована адсорбция катионов лития, натрия и калия синтетическими алюмосиликатными сорбентами различного химического состава и морфологии частиц. В качестве объектов исследования использованы слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, каркасные алюмосиликаты и слоистые силикаты подгруппы каолинита со сферической и пластинчатой морфологией частиц. Исследование адсорбции катионов натрия и калия проводили из синтетических биологических жидкостей, моделирующих плазму крови, а адсорбции катионов лития — из водных растворов карбоната лития. Концентрацию катионов в растворах и образцах определяли методом пламенной фотометрии. Полученные результаты показали перспективность применения синтетических алюмосиликатных сорбентов для разработки гемосорбентов и носителей литийсодержащих лекарственных препаратов.

Ключевые слова: алюмосиликаты, монтмориллонит, цеолиты, каолинит, адсорбция, гемосорбция, карбонат лития

DOI: 10.31857/S013266512260042X

Пористые алюмосиликаты имеют разнообразные структуры и могут обладать уникальными сорбционными характеристиками, определяющимися их структурой, химическим составом и морфологией частиц. Использование уникальных свойств таких объектов может позволить решить целый ряд задач медицины, связанных с сорбционными процессами, в частности решить задачу разработки эффективных энтеро- и гемосорбентов, а также носителей лекарственных препаратов.

В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены пористые алюмосиликаты разнообразных структур с заданными характеристиками — определенным фазовым и химическим составом, размером частиц и морфологией, пористо-текстурными и сорбционными характеристиками. В ИХС РАН были разработаны подходы к получению целой линейки пористых алюмосиликатов с различной морфологией — каркасные алюмосиликаты (цеолиты различных структур), слоистые силикаты, силикаты со сферической, нанотрубчатой и наногубчатой морфологиями [1–4]. Исследования цитотоксичности и гемолитической активности синтетических образцов алюмосиликатов показывают отсутствие у них токсичности, характерной для природных минералов, что свидетельствует о перспективности исследования возможности их использования в качестве медицинских сорбентов и носителей биологически активных веществ [4, 5].

Одной из проблем при разработке медицинских сорбентов, в частности гемосорбентов, является их неспецифичность, то есть способность сорбировать как патогенные, так и жизненно-важные элементы из плазмы крови [6, 7]. К таким элементам, в частности, относятся катионы натрия и калия. Ионы лития, в свою очередь, являются компонентами нейропротекторных препаратов, применяемых в психиатрии [8]. Способность к адсорбции ионов лития алюмосиликатными сорбентами потенциально может дать возможность разработки литийсодержащих алюмосиликатных носителей, обеспечивающих пролонгированный выход активного компонента в организме.

Задачей работы являлось изучение адсорбции катионов лития, натрия и калия синтетическими пористыми алюмосиликатами различных структур и морфологий частиц. Алюмосиликатные матрицы синтезировали в гидротермальных условиях с использованием ранее описанных методик [1–4]. В качестве объектов исследования были выбраны слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, каркасные алюмосиликаты (цеолиты Beta и Rho), слоистые силикаты подгруппы каолинита со сферической и пластинчатой морфологией частиц. Образцы цеолитов перед исследованием переводили в водородную форму [5].

Адсорбцию катионов алюмосиликатными сорбентами проводили в случае катионов лития из водных растворов карбоната лития с исходной концентрацией 12.79 мг/л в течение 1 ч при 90°C при перемешивании. В случае катионов натрия и калия адсорбцию проводили из растворов синтетической биологической жидкости (СБЖ) [6] при 37°C в течение 1 ч. Содержание натрия и калия в исходном растворе составляло 135.95 и 3.42 ммоль/л соответственно. Данные условия являлись модельными, а использованные значения исходных концентраций соответствуют референсным значениям содержания катионов натрия и калия в плазме крови. Концентрацию катионов в растворе и образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000. Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной сорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу Браннауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), за исключением образцов цеолитов, для которых были использованы расчеты по методу Ленгмюра [10].

В табл. 1 представлено краткое описание исследуемых образцов, а также информация о морфологии их частиц, полученная на основании анализа данных электронной микроскопии, и результаты оценки удельной поверхности образцов. Из представленной информации следует, что исследуемые образцы обладают различной морфологией частиц и величиной удельной поверхности. В качестве образца сравнения при оценке сорбционной способности образцов в отношении ионов натрия и калия использовался коммерческий образец активированного угля (марка DARCO®, Fluka, $M = 12.01$ г/моль, “ч. д. а.”), как наиболее широко используемый гемосорбент.

В табл. 2 представлены результаты исследования адсорбции катионов образцами исследуемых сорбентов. Результаты исследования процесса адсорбции для катионов натрия и калия приведены в виде содержания катионов в растворах после сорбции, так как эта характеристика является важной при определении возможности использования материалов в качестве гемосорбентов. Результаты исследования процесса адсорбции ионов лития из водных растворов представлены в виде значений сорбционной емкости образцов по литию в мг/г, так как именно эта характеристика определяет возможность насыщения сорбентов литием. Следует отметить, что задачи при исследовании адсорбции различных катионов полностью противоположны. Так, оценивая перспективы использования сорбента в качестве гемосорбента, необходимо добиваться минимальной адсорбции катионов натрия и калия из среды плазмы крови. В то время, при оценке перспектив использования сорбента в качестве носителя препаратов лития, учитывается наибольшая сорбционная емкость сорбента по данному катиону.

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Обозначение образца	Структурный тип	Химическая формула	Морфология частиц	Удельная поверхность, м ² /г
H+-Beta	Цеолит Beta	$H_7^+ [Al_7Si_{57}O_{128}] \cdot nH_2O$	Сферы	676
H+-Rho	Цеолит Rho	$H_{12}^+ [Al_{12}Si_{36}O_{96}] \cdot nH_2O$	Сферы	486
Sap	Сапонит	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Тонкие слои	549
MT	Монтмориллонит	$Na_{1,0}Al_{1,0}Mg_{1,0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$	Тонкие слои и пластинки	190
S	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Сферы	240
P	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Пластинки	22
AУ	Активированный уголь	—	—	360

Таблица 2. Результаты исследования процесса адсорбции катионов исследуемыми образцами сорбентов

Образец	Содержание Na и K в растворах после сорбции, ммоль/л		Сорбционная емкость образцов по Li, мг/г
	Na	K	
Исходный p-p СБЖ	135.95	3.42	—
H+-Beta	138.57	3.5	10.1
H+-Rho	134.58	2.95	10.2
Sap	137.19	3.53	11
MT	141.39	3.45	24.8
S	136.64	3.45	13.7
P	136.43	3.5	8.7
AУ	134.26	3.53	11.5

Исходя из полученных результатов можно заключить, что практически все исследуемые образцы не сорбируют катионы натрия и калия из растворов, моделирующих плазму крови. Некоторое увеличение концентрации катионов в растворе после сорбции может быть связано как с погрешностью определения, так и с собственным незначительным содержанием натрия (для образца MT содержание Na_2O может достигать 1 мас. %). Худший результат с точки зрения наибольшей величины адсорбции катионов натрия и калия показал образец цеолита Rho. В целом, синтетические алюмосиликатные сорбенты с точки зрения адсорбции ионов натрия и калия из среды плазмы крови могут конкурировать с активированным углем, для которого характерно заметное снижение содержания натрия в растворе по сравнению с остальными образцами. Сорбционная емкость исследуемых образцов по катиону лития не очень значительная и наибольшие ее значения достигаются у образца монтмориллонита.

Таким образом, проведенное исследование показало низкую степень адсорбции катионов натрия и калия из среды, моделирующей среду плазмы крови, образцами синтетических алюмосиликатных сорбентов. Кроме того, установлено наличие значительной сорбционной емкости у образца синтетического монтмориллонита по отношению к ионам лития из водных растворов. Полученные результаты показывают перспективность применения синтетических алюмосиликатных сорбентов для реше-

ния ряда медицинских задач, в частности – разработки гемосорбентов и носителей литий содержащих лекарственных препаратов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХС РАН (шифр научной темы 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Golubeva O. Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016. V. 224. P. 271–276.
2. *Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.* Исследование влияния изоморфных замещений в каркасе цеолитов со структурой Beta на их пористо-текстурные и сорбционные характеристики // *Физ. и хим. стекла.* 2017. Т. 43. № 4. С. 57–64.
3. *Golubeva O. Yu., Alikina Y. A., Khamova T. V., Vladimirova E. V., Shamova O. V.* Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects // *Inorg. Chem.* 2021, 60, 22, 17008–17018.
4. *Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Kalashnikova T. A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science.* 2020. V. 199. P. 105879.
5. *Ульянова Н.Ю., Куриленко Л.Н., Шамова О.В., Орлов Д.С., Голубева О.Ю.* Гемолитическая активность и сорбционная способность наночастиц цеолита ВЕТА // *Физ. и хим. стекла.* 2020. Т. 46. № 2. С. 174–183.
6. *A Cüneyt Tas.* Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids // *Biomaterials.* 2000. V. 21. № 14. P. 1429–1438.
7. *Морозов А.С., Бессонов И.В., Нурждина А.В., Писарев В.М.* Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) // *Общая реаниматология.* 2016. Т. 12. № 6. С. 82–107.
8. *Кирковский В.В., Колесникова И.Г., Лобачева Г.А., Седёлкина Е.Л.* Биоспецифические гемосорбенты. Успехи и проблемы. // *Журнал им. Н.В. Склифосовского. Неотложная медицинская помощь.* 2016. Т. 2. С. 16–19.
9. *Zhu Z. F., Wang Q. G., Han B. J., William C. P.* Neuroprotective effect and cognitive outcome of chronic lithium on traumatic brain injury in mice // *Brain Res. Bull.* 2020. V. 83. № 5. P. 272–277.
10. *Horvath G., Kawazoe K.* Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon // *J. Chem. Eng. Jap.* 1983. V. 16. P. 470–475.