

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 8, 2022

Создание гетероструктуры InP/GaInAsP на профилированной подложке InP для лазерного диода контроля CO ₂	
<i>М. Г. Васильев, А. М. Васильев, А. Д. Изотов, Ю. О. Костин, А. А. Шелякин</i>	815
Исследование параметров вакуумно-дугового осаждения и их влияния на структурные и оптические свойства наночастиц NiO	
<i>И. В. Карпов, А. В. Ушаков, Л. Ю. Федоров, Е. А. Гончарова, М. В. Брунгардт</i>	822
Восстановление оксидных соединений тантала парами магния в интервале 540–680°C	
<i>В. М. Орлов, Е. Н. Киселев</i>	829
Электропроводность фаз на основе сульфата натрия	
<i>Н. И. Сорokin, В. Ю. Пройдакова, В. В. Воронов, С. В. Кузнецов, П. П. Федоров</i>	836
Исследование нанокompозитов, полученных термическим разложением гидроксостанната кальция CaSn(OH) ₆	
<i>А. В. Логинов, А. И. Апарнев, Н. Ф. Уваров</i>	844
Катодные материалы состава LiFePO ₄ /C/Ag, полученные методом Печини	
<i>С. А. Новикова, А. Б. Ильин, Д. Ю. Грызлов, Т. Л. Кулова, А. Б. Ярославцев</i>	852
Синтез, кристаллическая структура и высокотемпературная теплоемкость апатитов Pb _{10-x} Sm _x (GeO ₄) _{2+x} (VO ₄) _{4-x} (x = 0.2, 0.5, 0.7, 1.0) в области 350–1000 К	
<i>Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Ю. Ф. Каргин, Е. О. Голубева, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов</i>	861
Взаимодействие пентахлорида ниобия с борогидридом натрия в ионных расплавах	
<i>А. А. Винокуров, Д. Ю. Ковалев, Г. Р. Низматуллина, Н. Н. Дремова, С. П. Шилкин</i>	868
Исследование продуктов реакции TaCl ₅ с ацетиленом в бензоле – катализатора циклотримеризации алкинов	
<i>Е. Г. Ильин, А. С. Паршаков, А. Ю. Тетерин, К. И. Маслаков, В. Г. Яржемский, Ю. А. Тетерин</i>	875
Получение высокочистого тетрахлорида кремния-28 из тетрафторида кремния-28	
<i>О. Ю. Трошин, А. Д. Буланов, Ю. П. Кириллов, А. М. Потапов, П. А. Отопкова, М. Е. Комшина, К. Ф. Игнатова, А. А. Ермаков</i>	884
Коэффициенты разделения и числа Пекле в испарительных процессах рафинирования веществ с простой основой при температурах вблизи от температур плавления	
<i>А. И. Кравченко, А. И. Жуков</i>	891
Синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств оксифторидных стекол системы CaF ₂ –SiO ₂ –V ₂ O ₃ –Bi ₂ O ₃ –TiO ₂ –ZnO–Y ₂ O ₃ , активированных оксидами Er ₂ O ₃ и Yb ₂ O ₃	
<i>Н. М. Кожевникова</i>	897
Микромеханика ударного повреждения стекол системы SiO ₂ –TiO ₂	
<i>И. П. Щербаков, А. Е. Чмель</i>	903
Изучение влияния спекающей добавки CaO–Al ₂ O ₃ (48 : 52 мас. %) на фазовый состав и свойства керамики на основе Si ₃ N ₄	
<i>К. А. Ким, А. С. Лысенков, С. В. Федоров, Н. В. Петракова, М. Г. Фролова, С. Н. Перевислов, Ю. Ф. Каргин</i>	908
Исследование оптических свойств монокристаллов и нанокерамик твердых растворов CaF ₂ –SrF ₂ –YbF ₃	
<i>М. Х. Ашууров, И. Нурутдинов, С. Т. Бойбобоева, К. Х. Саидахмедов</i>	917
Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1	
<i>И. Н. Ганиев, Н. О. Рахимова, М. З. Курбонова, Ф. С. Давлатзода, У. Ш. Якубов</i>	924

УДК 537.311539.22564.681

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ InP/GaInAsP НА ПРОФИЛИРОВАННОЙ ПОДЛОЖКЕ InP ДЛЯ ЛАЗЕРНОГО ДИОДА КОНТРОЛЯ CO₂

© 2022 г. М. Г. Васильев¹, *, А. М. Васильев¹, А. Д. Изотов¹, Ю. О. Костин¹, А. А. Шелякин¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mgvas@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 05.05.2022 г.

Проведены технологические исследования по созданию зарощенных канальных гетероструктур для полупроводниковых одномодовых лазеров, работающих в спектральном диапазоне длин волн 1600–1610 нм. Получены лазерные диоды с длиной волны излучения, соответствующей обертону в полосе поглощения диоксида углерода. Исследованы температурные зависимости спектров оптического излучения лазерных диодов. Показана возможность перестройки спектров излучения в диапазоне от 1559 до 1620 нм. Показана возможность создания оптоволоконных интеллектуальных систем удаленного контроля концентрации диоксида углерода.

Ключевые слова: гетероструктура, лазерный диод, спектры оптического излучения, диоксид углерода**DOI:** 10.31857/S0002337X22080139

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности и активной жизнедеятельности человека привело к изменению атмосферы Земли с возникновением “парникового эффекта”, основой которого являются такие газы, как метан, пары воды и CO₂ [1–4]. В связи с этим большое значение придается контролю атмосферных газов [5–7]. В литературе описано довольно много вариантов и методов контроля парниковых газов как на уровне Земли [8, 9], так и в верхних слоях атмосферы [10].

Большой интерес представляет контроль этих газов с использованием материалов квантовой электроники – лазерных диодов специального конструктивного исполнения с заданной длиной волны излучения, соответствующей полосе поглощения детектируемого газа, основой для создания которых являются полупроводниковые гетероструктуры (гетеропереходы) [11, 12]. Полупроводниковые лазеры в силу своей миниатюрности и малой области свечения позволяют проводить эффективный ввод излучения в оптическое волокно [13, 14], что в свою очередь позволяет передавать детектируемый сигнал на значительные расстояния (до 10–15 км) без ретрансляторов.

Датчики газов с использованием лазерных диодов и волоконно-оптических линий связи име-

ют ряд неоспоримых преимуществ перед другими типами датчиков:

- полная взрывобезопасность и высокое быстродействие;
- удаленный контроль объекта;
- селективность на заданный газ;
- отсутствие влияния электромагнитной индукции, а следовательно, и отрицательных явлений, связанных с грозовыми разрядами;
- высокая коррозионная стойкость;
- малые потери на передаваемый сигнал, что позволяет передавать его на расстояние до 20 км от аварийного участка;
- возможность передачи служебной информации и видеозаписи объекта по одному оптоволокну.

Из вышесказанного становятся очевидными преимущества датчиков на основе лазерных диодов и волоконно-оптических систем передачи информации для контроля газов, таких как метан, диоксид углерода, пары воды, сероводород, фторид водорода и др.

Диоксид углерода имеет линии поглощения на различных длинах волн, в том числе на 1600, 2060 нм [15, 16]. Длина волны 1600 нм является обертоном основной линии поглощения CO₂ [16], однако интенсивности этого обертона впол-

не хватает для контроля CO_2 [17]. Кроме того, лазерный диод на данной длине волны может работать в диапазоне температур от -40 до $+50^\circ\text{C}$, что позволяет произвести точную подстройку длины волны на максимальный сигнал от поглощения.

Решение этой проблемы лежит в создании диодов на основе многокомпонентных твердых растворов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Для изучения зависимости свойств от состава были предложены различные полупроводниковые соединения [18]. Одновременно были проведены интерполяционные процедуры, учитывающие свойства двухкомпонентных соединений, составляющих тройную систему GaAs-InAs-GaP [19, 20].

Для контроля диоксида углерода основной проблемой, сдерживающей создание датчиков, является отсутствие в нашей стране надежного лазерного диода, излучающего на длине волны 1600 нм, который позволил бы излучать свет в полосе поглощения CO_2 и при этом имел бы низкие оптические потери в коммерческом оптическом волокне.

Целью данной работы является создание и исследование гетероструктуры InP/GaInAsP канального типа для лазерного диода, излучающего в полосе поглощения диоксида углерода — 1590–1610 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Многослойные гетероструктуры InP/GaInAsP выращивали методом жидкофазной эпитаксии из раствора в расплаве In . С целью получения лазерного диода, работающего в одномодовом режиме генерации, использовали конструкцию гетероструктуры “канал в подложке” [21, 22]. Рост гетероструктур проводили в контейнере из пиррографита, помещенном в кварцевый реактор. В реактор проточного типа подавали осушенный водород с точкой росы -60°C . Начальная температура роста составляла 620°C , исходное переохлаждение растворов-расплавов — 5°C . Технологический режим создания подобной структуры состоит из трех стадий

1) Выращивание блокирующего $p-n$ -перехода на подложке фосфида индия p -типа проводимости, легированного цинком, с ориентацией (100) и концентрацией носителей $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Начальная температура роста составляла 620°C . Рост происходил в кварцевом реакторе в токе водорода с точкой росы — 60°C , в графитовом контейнере, с

исходным переохлаждением растворов-расплавов 5°C .

2) Создание профилированной поверхности в виде клинообразных каналов шириной 2 и глубиной 8 мкм [21]. Каналы формировали вдоль направления [110]. Эти каналы являются проводниками тока и должны создавать излучающую активную область лазерного диода.

3) Выращивание на профилированной подложке гетероструктуры с трехслойным волноводом и с одной квантовой ямой с составом, соответствующим длине волны излучения 1600 нм лазерного излучателя, с серповидным каналом в подложке и блокирующим слоем.

Состав твердого раствора GaInAsP подбирался таким образом, что длина волны лазерного излучения соответствовала $1600 \pm 10 \text{ нм}$.

Профили составов выращенных слоев контролировали с помощью масс-спектро스코пии вторичных ионов на микроанализаторе CAMECA ISM 3F. Снимали профили по элементам: Ga, In, As, P, по глубине эпитаксиальных слоев. Травление проводили ионами Cs^+ с энергией 10 кэВ (ионный ток около 200 нА). Разрешение ионного пучка составляло около 1 мкм, глубина разрешения — от 10 до 50 нм. Результаты анализа приведены на рис. 1. Видно четкое распределение компонентов по эмиттерным слоям и активной области твердого раствора. Также хорошо видна геометрия данной структуры.

Схема технологического процесса создания мезаполосковой канальной гетероструктуры InP/InGaAsP/InP с серповидной активной областью на p - InP методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) представлена на рис. 2. На исходной подложке формировали канал с последующим выращиванием планарной гетероструктуры InP/GaInAsP [23]. Результаты зарастивания канала представлены на рис. 3 и 4.

Узкозонная активная область InGaAsP со всех сторон окружена широкозонным InP , что создает надежное оптическое ограничение лазерному излучению. Ограничивающая токи утечки структура $p-n-p-n$ находится по обе стороны от активной области. Активная область располагается напротив блокирующего слоя p - InP с тем, чтобы увеличить последовательное сопротивление каналов токов утечки вне активной области лазерного диода и снизить последовательное сопротивление рабочего тока через активную область. Схематическое изображение поперечного скола чипа лазерного диода с каналом в подложке и

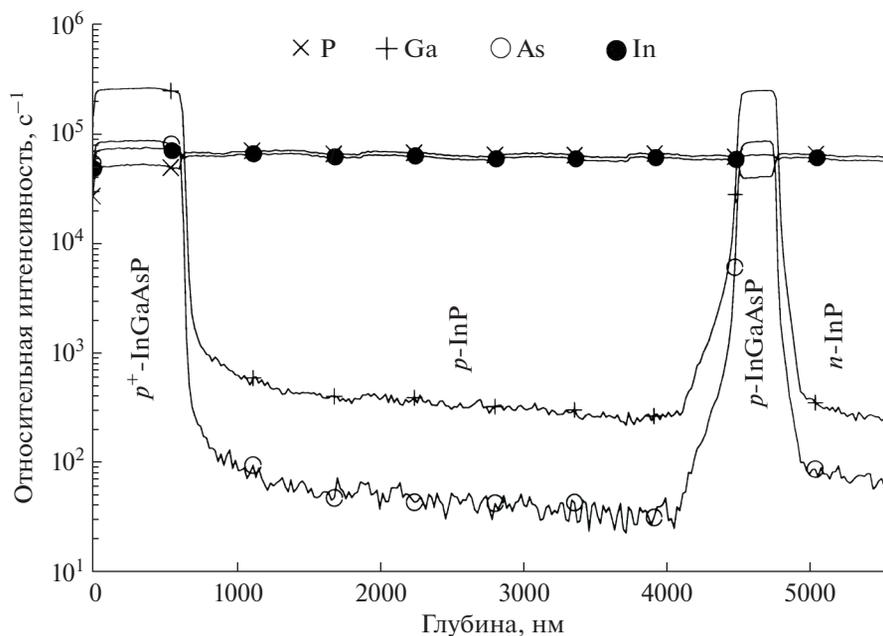


Рис. 1. Профиль состава гетероструктуры InP/GaInAsP.

блокирующими слоями приведено на рис. 4. Активная область располагается в канале исходной подложки с блокирующими слоями. Процесс формирования такой гетероструктуры осуществляется в две стадии жидкофазного выращивания.

Отличительной особенностью данной конструкции является то, что процесс роста активного слоя твердого раствора двойной гетероструктуры осуществляется в последней стадии жидкофазного выращивания. Это позволяет избежать высокотемпературной обработки излучающей активной области, что и приводит к высокой воспроизводимости электрофизических параметров. Кроме того, ширину канала для излучающей активной области можно создавать размером от 1.5 мкм, что позволяет снизить рабочие токи до 15–25 мА и достигать квантовой эффективности излучения 35%.

Окончательно судить о пригодности выращенных лазерных структур можно по результатам контроля изготовленных из них лазерных диодов. В связи с этим возникла необходимость в изучении пробных образцов лазерных диодов, изготовленных из конкретной пластины. Толщину структур методом химического травления доводили до 100–120 мкм, наносили омические контакты на *n*- и *p*-стороны, раскалывали на элементы с длиной резонатора Фабри-Перо 300 мкм, монтировали на медные субмаунты и проводили изучение характеристик. Лазерный чип монтировали на

микроохладитель (элемент Пельтье) в корпус типа “бабочка”. Одновременно рядом с чипом лазерного диода монтировали градуированный терморезистор, позволяющий поддерживать и измерять температуру с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Были проведены исследования вольтамперной и ваттамперной характеристик чипов лазерных диодов. Диоды работали на постоянном токе от 25 до 80 мА. При этом выходная мощность излучения составляла от 3 до 15 мВт. Результаты исследований мощностных характеристик лазерных диодов представлены на рис. 5. Видно, что диод работает в одномодовом режиме с линейной ваттамперной характеристикой.

Спектральные характеристики лазерного диода снимали на оптическом анализаторе спектров Ando (модель AQ-6330), мощностные характеристики контролировали при помощи оптического тестера FOD-1204. В качестве драйвера лазерного диода использовали контроллер тока и температуры “Пилот-2” фирмы Superlum. Драйвер позволял поддерживать ток в диапазоне от 10 до 400 мА, а также поддерживать температуру лазерного диода в диапазоне от -50 до $+70^\circ\text{C}$.

Типичная спектральная характеристика оптического излучения лазерного диода представлена на рис. 6. Видно, что диод работает на одной продольной моде излучения, что позволяет использовать его в системах передачи данных по оптиче-

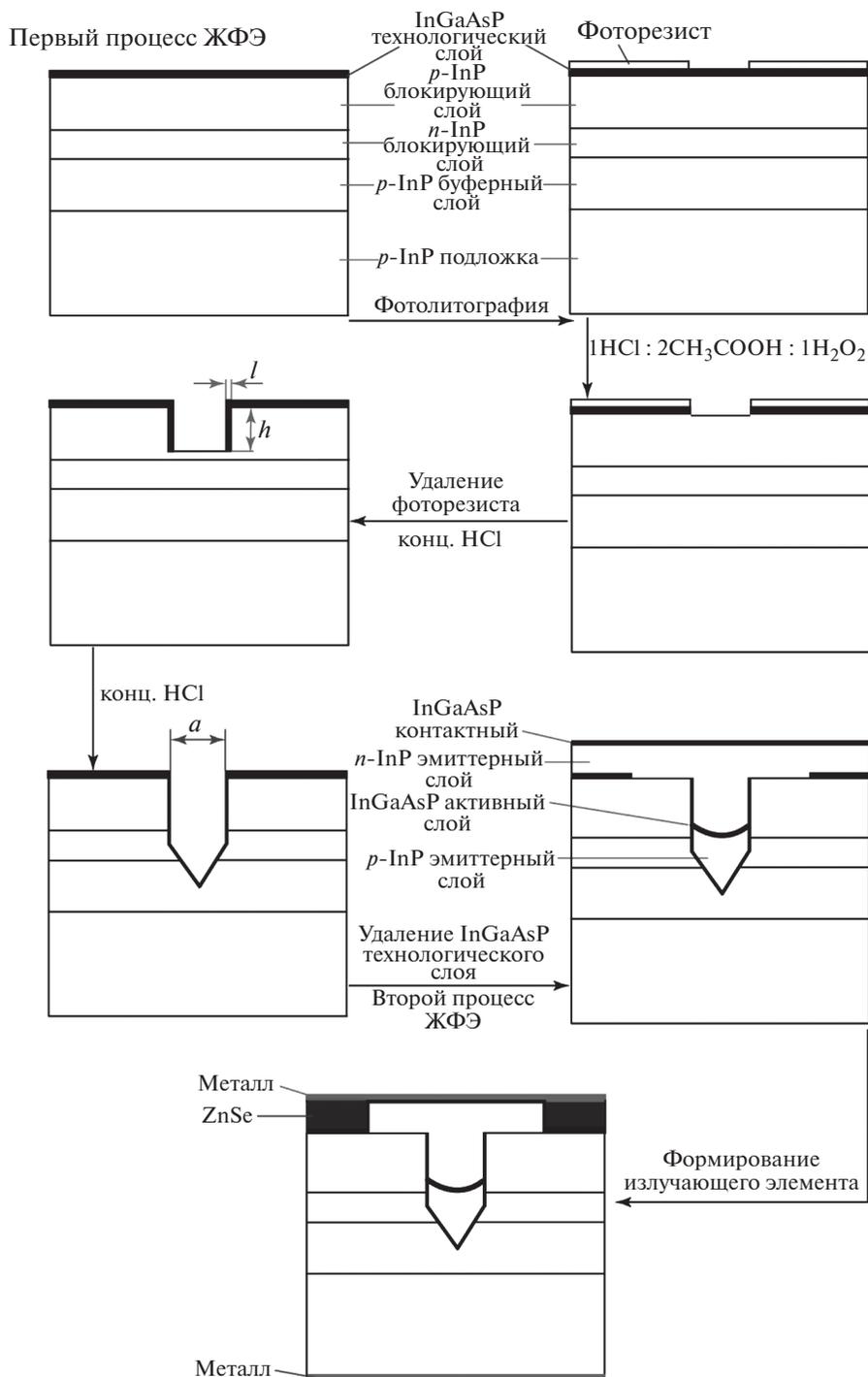


Рис. 2. Схема технологического процесса создания мезаполосковой каналной гетероструктуры InP/InGaAsP/InP.

скому волокну. Длина волны излучения 1604.3 нм соответствует заданному составу твердого раствора InGaAsP и пику поглощения диоксида углерода.

Для изучения возможности изменения длины волны излучения лазерного диода с изменением температуры окружающей среды были проведе-

ны исследования перестройки длины волны в диапазоне температур от 25 до 60°C. Результаты исследований представлены на рис. 7. Видно, что представленный лазерный диод позволяет изменять длину волны в диапазоне от 1595 до 1605 нм. Таким образом, монтируя чип диода на микро-

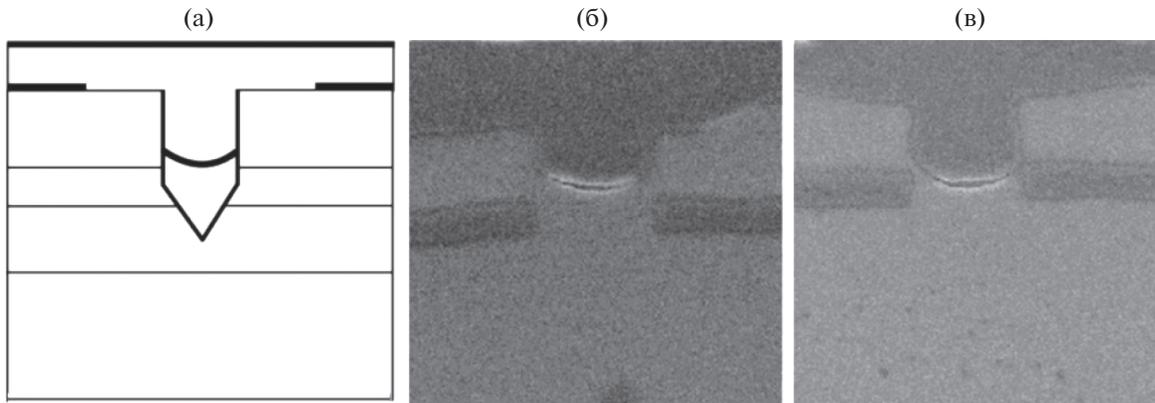


Рис. 3. Лазерная гетероструктура InP/GaInAsP с каналом в подложке; $\times 15000$.

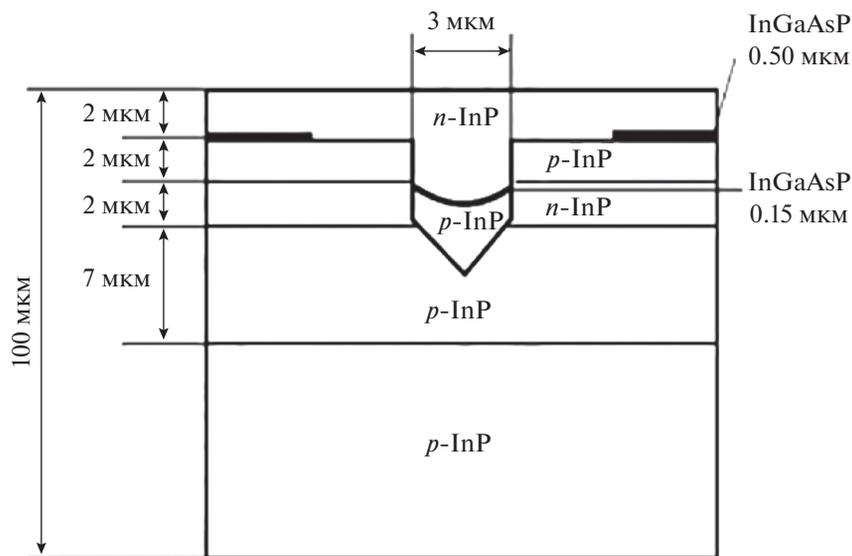


Рис. 4. Схема чипа лазерного диода зарощенного типа с каналом в блокирующей подложке InP.

охлаждитель, можно точно подобрать длину волны излучения под обертоном поглощения диоксида углерода. Видно, что в зависимости от температуры лазерного диода удастся перестраивать спектр излучения на величину до 10 нм, при этом мощность излучения поддерживается на уровне 5.0 мВт, что вполне достаточно для создания оптоволоконных систем для удаленного контроля диоксида углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показаны широкие возможности полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и твердых растворов на их основе [23] для создания функциональных материалов квантовой электроники.

Проведен комплекс физико-технологических исследований по созданию канальных лазер-

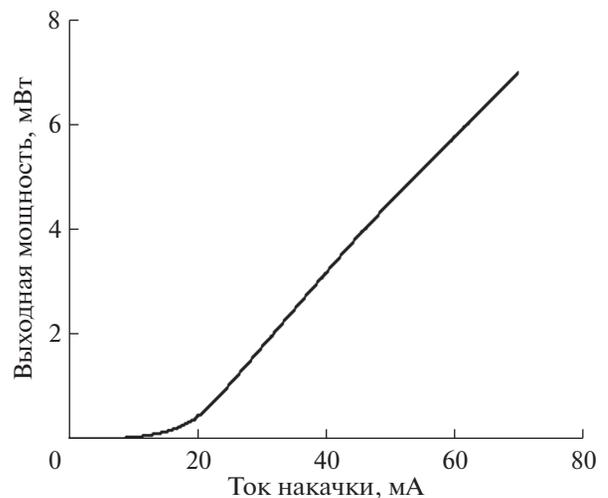


Рис. 5. Ваттамперная характеристика лазерных диодов с длиной волны излучения 1600 нм, $t = 20^\circ\text{C}$.

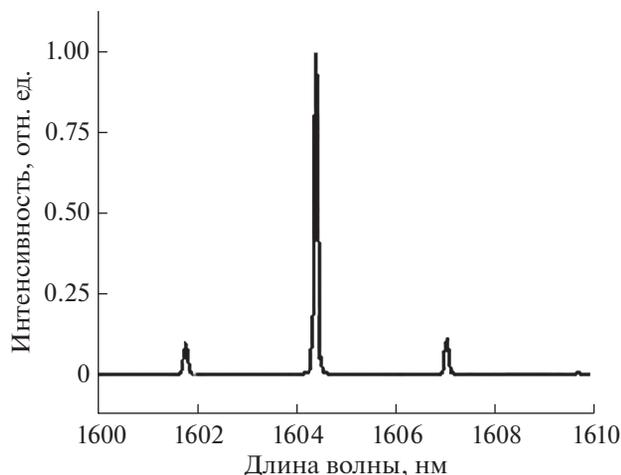


Рис. 6. Спектральная характеристика лазерного диода.

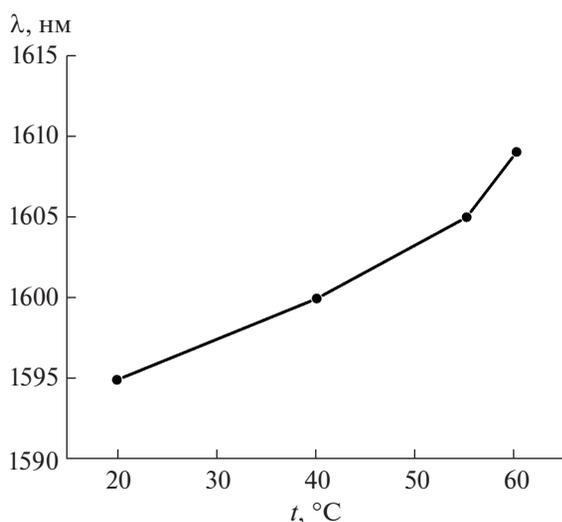


Рис. 7. Длина волны излучения лазерного диода в диапазоне температур от 25 до 60°C.

ных диодов с “серповидной” активной областью и планарными поверхностями гетероперехода InP/GaInAsP, позволяющих контролировать диоксид углерода, с возможностью точной подстройки длины волны.

Изучены основные характеристики лазерных диодов, излучающих на длине волны линии поглощения CO₂. Исследована возможность работы таких диодов в диапазоне температур от 20 до 60°C. Показана возможность температурной перестройки длины волны лазерного излучения в области поглощения CO₂. Анализ спектральных и мощностных характеристик лазерного диода позволяет предположить возможность эффективно-

го ввода излучения в оптическое волокно с удаленным контролем диоксида углерода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ в области фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов С.М. Парниковый эффект и его антропогенное усиление // Солнечно-земная физика. 2012. Вып. 21. С. 10–17.
2. Семенов С.М., Попов И.О. Сравнительные оценки влияния изменения концентраций диоксида углерода, метана, закиси азота и водяного пара на радиационно-равновесную температуру земной поверхности // Метеорология и гидрология. 2011. № 8. С. 34–43.
3. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds. Pachauri R.K., Meyer L.A. Geneva, 2014.
4. Яншин А.Л., Будыко М.И., Израэль Ю.А. Глобальное потепление и его последствия: стратегия принимаемых мер // Глобальное потепление биосферы. М.: Наука, 2001. 198 с.
5. Смирнов Б.М. Физика глобальной атмосферы. Долгопрудный: Интеллект, 2017. 270 с.
6. Кашин Ф.В., Арефьев В.Н., Сизов Н.И., Акименко Р.М., Упэнэк Л.Б. Фоновая составляющая концентрации окиси углерода в приземном воздухе. (Станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН ФАО. 2016. Т. 52. № 3. С. 281–287.
7. Арефьев В.Н., Акименко Р.М., Кашин Ф.В., Упэнэк Л.Б. Фоновая составляющая концентрации метана в приземном воздухе. (Станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН ФАО. 2016. Т. 52. № 1. С. 42–50.
8. Арефьев В.Н., Кашин Ф.В., Акименко Р.М., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л., Бугрим Г.И., Вишератин К.Н., Кальсин А.В., Каменогородский Н.Е., Сизов Н.И., Устинов В.П., Упэнэк Л.Б. Исследования в области атмосферной спектроскопии // Проблемы гидрологии и мониторинга окружающей среды. Обнинск: ГУ НПО “Тайфун”, 2010. С. 85–104.
9. Stanley K.M., Grant A., O’Doherty S., Young D., Manning A.J., Stavert A.R., Simmonds P.G., Gerard Spain T., Salameh P.K., Harth C.M., Sturges W.T., Oram D.E., Derwent R.G. Greenhouse Gas Measurements from a UK Network of Tall Towers: Technical Description and First Results // Atmos. Meas. Tech. 2018. V. 11. № 3. P. 1437–1458. <https://doi.org/10.5194/amt-11-1437-2018>
10. Henne S., Brunner D., Oney B., Leuenberger M., Eugster W., Bamberger I., Meinhardt F., Steinbacher M., Emmenegger L. Validation of the Swiss Methane Emission Inventory by Atmospheric Observations and Inverse Modelling // Atmos. Chem. Phys. 2016. № 6. P. 3683–3710. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3683-2016>
11. Hargreaves R.J., Gordon I.E., Rey M., Nikitin A.V., Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Rothman L.S. An Accurate,

- Extensive, and Practical Line List of Methane for the HITEMP Database // *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2020. V. 247. Iss. 2. № 55.
<https://doi.org/10.3847/1538-4365/ab7a1a>
12. *Ахмедов Э.Р., Понуровский Я.Я.* Газоанализатор дистанционного измерения концентрации метана на основе диодного лазера ближнего ИК-диапазона и выносного оптоволоконного датчика // *Вестн. МГТУ МИРЭА.* 2015. № 2 (7). С. 67–83.
 13. *Cheng W.H., Sheen M.T., Wang G.L., Wang S.C., Kuang J.H.* Fiber Alignment Shift Formation Mechanisms of Fiber-Solder-Ferrule Joints in laser Module Packaging // *J. Light. Technol.* 2001. V. 19. № 8. P. 1177–1184.
<https://doi.org/10.1109/50.939799>
 14. *Lin Y., Eichele C., Shi F.G.* Effect of Welding Sequence on Welding-Induced-Alignment-Distortion in Packaging of Butterfly Laser Diode Modules: Simulation and Experiment // *J. Light. Technol.* 2005. V. 23. № 2. P. 615–623.
<https://doi.org/10.1109/JLT.2004.841780>
 15. *Ченцов А.В., Воронина Ю.В., Чеснокова Т.Ю.* Моделирование атмосферного пропускания с различными контурами поглощения линий CO₂ // *Оптика атмосферы и океана.* 2013. Т. 26. № 9. С. 711–715.
 16. *Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion et al.* The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *J. Quantum. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2009. V. 110. № 9. P. 533–572.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.013>
 17. *Hartmann J.-M., Tran H., Toon G.C.* Influence of Line Mixing on the Retrievals of Atmospheric CO₂ from Spectra in the 1.6 and 2.1 μm Regions // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. № 19. P. 7303–7312.
<https://doi.org/10.5194/acp-9-7303-2009>
 18. *Селин А.А., Ханин В.В., Васильев М.Г.* Анализ влияния гетерогенных равновесий на кристаллизацию эпитаксиальных многокомпонентных твердых растворов // *ЖФХ.* 1984. Т. 58. № 12. С. 2996–3001.
 19. *Васильев М.Г., Селин А.А., Шелякин А.А.* Экспериментально-статистическая модель процесса жидкофазной эпитаксии гетероструктур InP/GaInAsP // *Неорган. материалы.* 1985. Т. 21. № 6. С. 897–899.
 20. *Вигдорovich В.Н., Селин А.А., Ханин В.А., Васильев М.Г.* Исследование положения конод в системах с многокомпонентными твердыми растворами // *Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния.* М.: Наука, 1985. С. 127–130.
 21. *Васильев М.Г., Васильев А.М., Костин Ю.О., Шелякин А.А., Изотов А.Д.* Гетероструктура InP/InGaAsP/InP с серповидной активной областью на *p*-InP для линейных торцевых светодиодов // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 11. С. 1189–1193.
 22. *Vasil'ev M.G., Vasil'ev A.M., Kostin Yu.O., Izotov A.D., Shelyakin A.A.* Creation of Buried Heterostructures for Microwave Laser Diodes // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 5. P. 1071–1077.
<https://doi.org/10.1134/S2075113320050342>
 23. *Vasil'ev M.G., Vasil'ev A.M., Izotov A.D., Kostin Yu.O., Shelyakin A.A.* Growing Epitaxial Layers of InP/InGaAsP Heterostructures on the Profiled InP Surfaces by Liquid-Phase Epitaxy // *Condens Matter Interphases.* 2021. V. 23. № 2. P. 204–211.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3430>

УДК 538.958

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ NiO

© 2022 г. И. В. Карпов^{1, 2, *}, А. В. Ушаков^{1, 2},
Л. Ю. Федоров^{1, 2}, Е. А. Гончарова^{1, 2}, М. В. Брунгардт^{1, 2}

¹Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

²Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, Академгородок ул., 50, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: sfu-unesco@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Наночастицы синтезировали в плазме дугового разряда низкого давления при давлении газовой смеси в камере 70 Па. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Наночастицы осаждали на подложку при температурах 300, 400, 500 и 600 К в течение 30 мин. Результаты рентгенографического анализа подтверждают поликристаллический характер полученных наночастиц NiO при различных температурах осаждения. Размер наночастиц находится в диапазоне 3.2–32.7 нм. Исследованы оптические свойства синтезированных наночастиц. Установлено, что ширина запрещенной зоны линейно уменьшается с увеличением размера наночастиц и находится в диапазоне от 2.91 до 1.93 эВ.

Ключевые слова: оксид никеля, наночастицы, вакуумная дуга, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X22080036

ВВЕДЕНИЕ

Использование наночастиц (НЧ) различных материалов и их химических соединений дает значительные преимущества благодаря их уникальным размерам и физико-химическим свойствам, отличным от свойств объемного материала.

НЧ NiO представляют собой полупроводник *p*-типа с широкой запрещенной зоной. Оксид никеля обладает высокой химической стабильностью, прост в изготовлении и может быть важным для множества технологических приложений: катализ, батареи, датчики, солнечные элементы, оптоэлектронные и фотоэлектрические материалы, суперконденсаторы и др. [1–3].

Для синтеза НЧ NiO распространены золь–гель-метод, плазменный синтез, термическое разложение, гидротермальный процесс, механическое измельчение [4–6]. Тем не менее, в дополнение к этим исследованиям все еще необходим метод синтеза NiO, позволяющий управлять микроструктурой и оптическими свойствами НЧ.

Эффективным способом управления оптической шириной запрещенной зоны, совместимым с вакуумно-дуговым синтезом, является изменение

температуры подложки. Такое влияние было продемонстрировано в ряде работ [7–9].

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры подложки при осаждении НЧ оксида никеля, синтезированного в вакуумно-дуговом разряде, на его физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НЧ NiO были получены в результате плазмохимического синтеза в дуговом реакторе низкого давления [10–12]. В качестве катода использовался никель высокой чистоты (99.99%). Дуговой испаритель имел следующие характеристики: ток дугового разряда 150 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 А/м, расстояние между катодом и анодом 50 мм. Вакуумная камера откачивалась до 3×10^{-4} Па, а расстояние от подложки до катода во время плазмохимического синтеза поддерживалось на уровне 200 мм. В качестве реакционного газа использовали O₂, в качестве плазмообразующего – Ar. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факел-

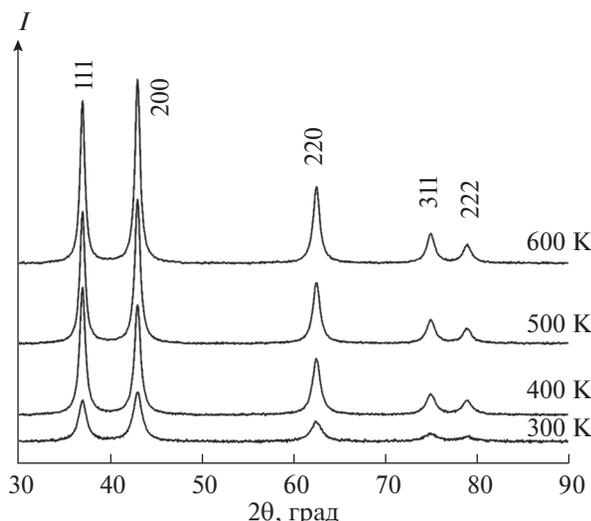


Рис. 1. Рентгенограммы образцов NiO, осажденных при различных температурах подложки в течение 30 мин.

ла. Синтез наночастиц проводился при базовом давлении 70 Па в течение 30 мин.

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100 с приставкой для регистрации энергодисперсионных спектров.

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.15406$ нм). Количественный полнопрофильный анализ дифрактограмм проведен с помощью программы Powder Cell 2.4. Средние параметры кристаллической решетки определялись методом Шеррера по уравнению $d = K\lambda/(\beta\cos\theta)$. Для идентификации рентгенограмм использованы базы данных PDF-4+ от International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Рамановские исследования проводились на спектрометре комбинационного рассеяния Bruker RFS 100/S. В качестве источника возбуждения использовался Nd-YAG-лазер с $\lambda = 532$ нм при выходной мощности 8 мВт в диапазоне $50\text{--}800$ см^{-1} .

Спектры пропускания получали на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950. Образцы для исследования были приготовлены прессованием смеси бромида калия и снятых с подложки наночастиц (в соотношении 1 : 100) в виде таблеток диаметром 13 и толщиной ~ 0.55 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы НЧ NiO, осажденных при температурах подложки 300, 400, 500 и 600 К. Видно, что для НЧ, осажденных при 400 К, преобладает пик 111. Дальнейшее повышение температуры подложки (до 500 К) приводит к увеличению относительной интенсивности пика 220. Средний размер кристаллитов увеличивается с 4.1 нм до 10.8 нм при увеличении температуры подложки с 300 до 400 К и линейно растет при дальнейшем повышении температуры. В табл. 1 приведены вычисленные размеры кристаллитов и напряжения для всех образцов. Предпочтительная ориентация изменяется с 200 на 111 по мере увеличения температуры подложки от комнатной до 400 К. И при дальнейшем повышении температуры с 400 до 500 К предпочтительная ориентация изменяется на 220, как показано на рис. 1.

Уточнения по методу Ритвельда были выполнены с использованием программы Powder Cell 2.4. Профили пиков моделировались функцией Лоренца, а средний размер кристаллитов определялся по формуле Дебая–Шеррера. Полученные данные приведены на рис. 2. Полученные в результате уточнений размеры кристаллитов варьировались в диапазоне 4.1–34.7 нм. Самые мелкие НЧ образовывались при 300 К, а более крупные – при нагреве до 600 К. Наблюдается зависимость параметров решетки от размера НЧ. Параметр кристаллической решетки становится больше для более мелких частиц (рис. 2). При этом наблюдается линейное увеличение. Кроме того, линейное увеличение размера НЧ NiO также наблюдается при повышении температуры от 300 до 500 К, однако при 600 К размер НЧ резко увеличивается.

Изображения ПЭМ показаны на рис. 3. Наблюдается рост НЧ NiO при увеличении температуры с

Таблица 1. Расчет предпочтительных ориентаций, напряжения и размера зерен при осаждении НЧ NiO при различных температурах подложки

Температура подложки, К	Предпочтительная ориентация	Параметр решетки для 200, Å	Остаточные напряжения, ГПа	Размер НЧ, нм
300	200	2.1006	1.87	4.1
400	100	2.4159	0.59	10.8
500	200	2.4143	0.38	18.3
600	200	2.4131	0.22	34.7

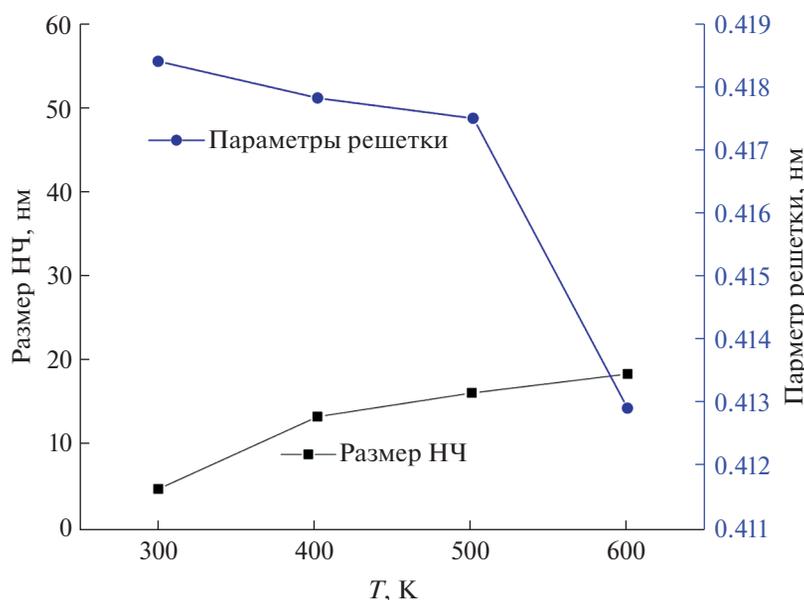


Рис. 2. Изменение размера НЧ и параметров решетки образцов, осажденных при повышении температуры от 300 до 600 К.

300 до 600 К. От 300 до 500 К НЧ имеют неправильную форму многогранника, в то время как НЧ, выращенные при 600 К, имеют морфологию, близкую к октаэдрической с небольшим усечением. По микрофотографиям была проведена количественная оценка распределения частиц по размерам при подсчете 200 частиц на образец. Из гистограмм видно, что НЧ имеют большой разброс по размерам при повышении температуры. Средний размер частиц составляет 3.2 нм с $\sigma = 1.34$ (а), 12.1 нм с $\sigma = 3.62$ (б), 17.1 нм с $\sigma = 3.27$ (в), 32.7 нм с $\sigma = 8.34$ (г) (σ — стандартное отклонение).

Из анализа алгоритма быстрого преобразования Фурье следует, что частицы NiO имеют ГЦК-структуру с формой усеченного октаэдра. Измеренные межплоскостные расстояния составили: $d_1 = 0.246$ нм, $d_2 = 0.244$ нм и $d_3 = 0.211$ нм для кристаллографических плоскостей $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ и (200) соответственно. Теоретические значения: $d_{(\bar{1}\bar{1}\bar{1})} = 0.242$ нм, $d_{(1\bar{1}\bar{1})} = 0.242$ нм, $d_{200} = 0.209$ нм. Межплоскостные углы равны 71.72° и 53.71° между парами плоскостей $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, (200) соответственно. Остальные плоскости пересекаются под углом 90° или не пересекаются.

На рис. 4а–4г показаны спектры комбинационного рассеяния для каждого образца. После деконволюции рамановских спектров с использованием четырех функций Гаусса для образцов, полученных при 300–600 К, наблюдаются 4 и 5 пиков от продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов и комбинация TO + LO. Первый пик для разных образцов обнаружен на частотах

351.63 – 395.69 см^{-1} и соответствует моде поперечного оптического (TO) фонона первого порядка [13]. Второй пик находится в интервале 515.09 – 576.78 см^{-1} и соответствует моде продольных оптических (LO) фононов первого порядка, третий пик находится в области 670.21 – 717.09 см^{-1} (2TO), четвертый — в диапазоне 1045.32 – 1072.81 см^{-1} , он соответствует фононной моде 2LO. Образцы, полученные при 600 К, имеют дополнительный пик в области 804.30 – 829.11 см^{-1} , что соответствует комбинации TO + LO. Наблюдается небольшая разница в частотах комбинационного рассеяния для разных образцов. Это связано с вакансиями и дефектами структуры НЧ, которые обусловлены температурами роста. Следует отметить отсутствие пиковой дисперсии двух магнонов (2M), которая зафиксирована при ~ 1500 см^{-1} в предыдущих сообщениях [14] и связана со сверхобменным взаимодействием $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{2+}$. Это взаимодействие определяет антиферромагнитные свойства массивных образцов NiO. Отсутствие пика 2M свидетельствует об отличии магнитного поведения от ожидаемого для объемного NiO (антиферромагнетизм) из-за эффектов квантового ограничения.

Анализируя интенсивность фононов LO ~ 550 см^{-1} и 2LO ~ 1060 см^{-1} и отношение I_{LO}/I_{2LO} , можно предположить экспоненциальное затухание (рис. 4г) при увеличении размера НЧ.

Для образцов NiO были получены спектры поглощения и рассчитаны значения ширины запре-

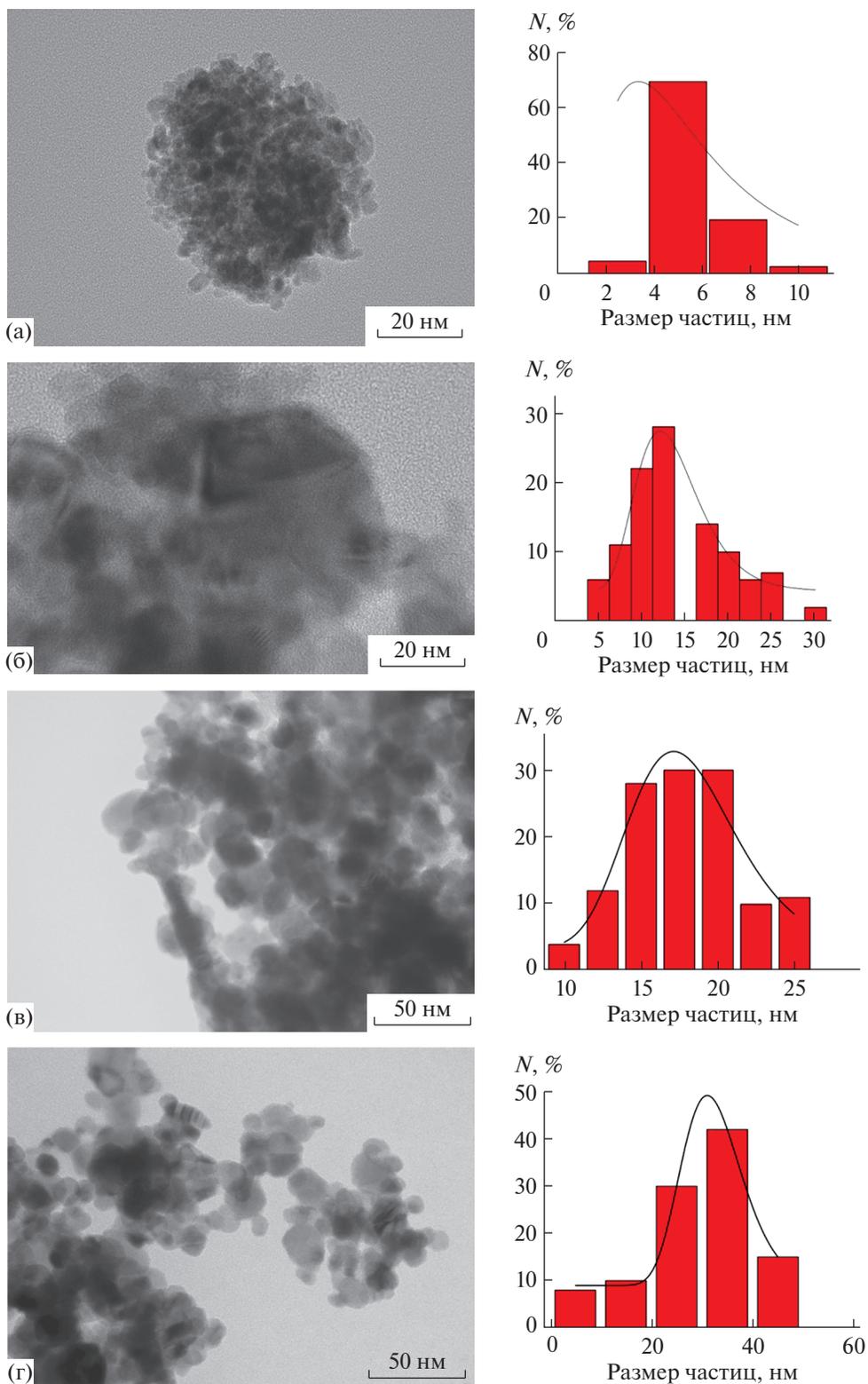


Рис. 3. Изображения ПЭМ и распределение частиц по размерам образцов, осажденных при 300 (а), 400 (б), 500 (в), 600 К (г).

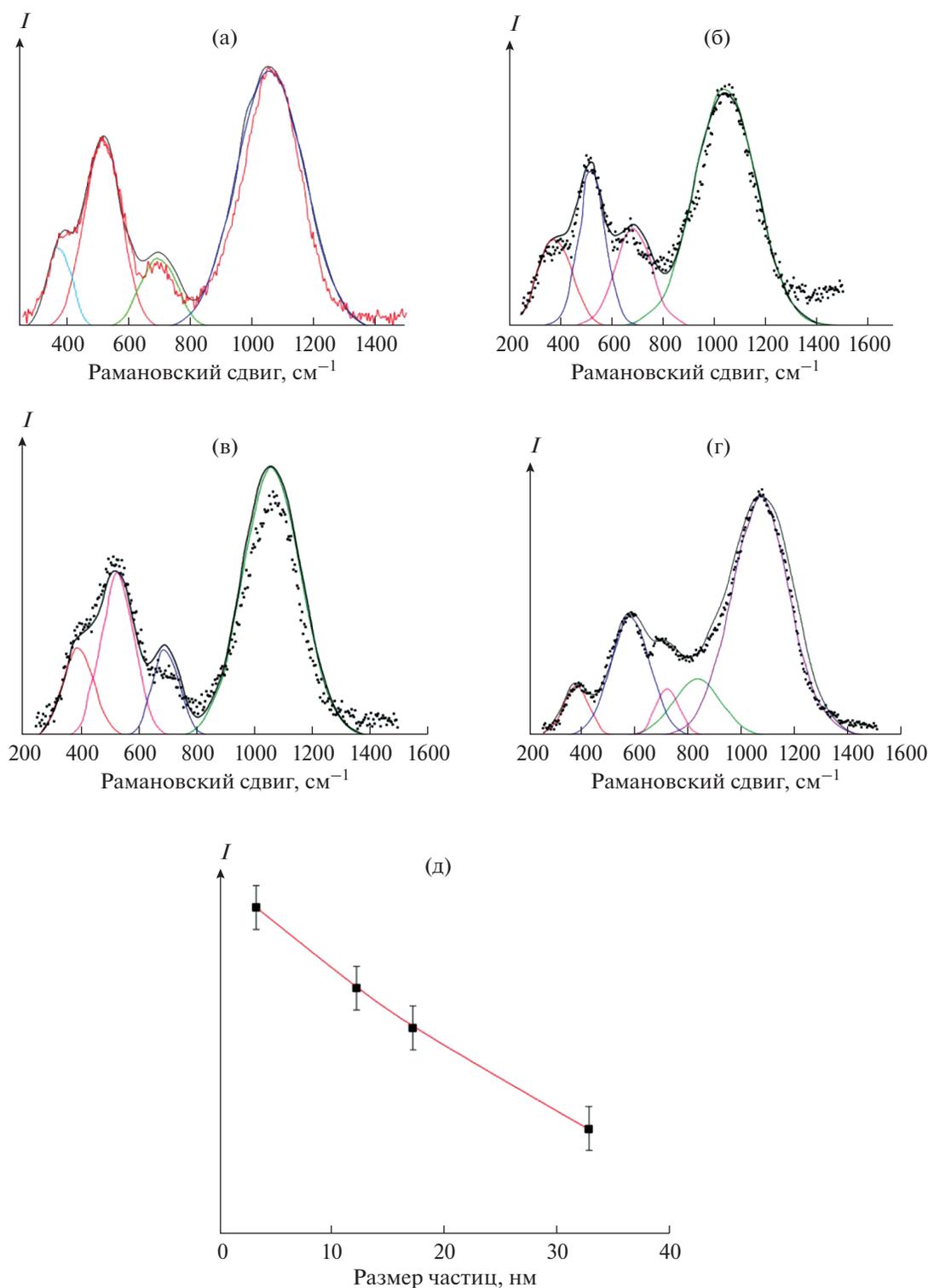


Рис. 4. Рамановские спектры НЧ NiO, осажденных при 300 (а), 400 (б), 500 (в), 600 К (г); д – соотношение I_{LO}/I_{2LO} в зависимости от размера НЧ.

щенной зоны. Спектроскопия поглощения чувствительна к размеру НЧ, поэтому с ее помощью можно оценить ширину запрещенной зоны образцов. Зафиксирована сильная интенсивность поглощения в

ближней УФ и фиолетовой областях для всех образцов. На спектрах поглощения в УФ-области наблюдается четкая широкая полоса около 300 нм, связанная с переходом между зоной проводимости и ва-

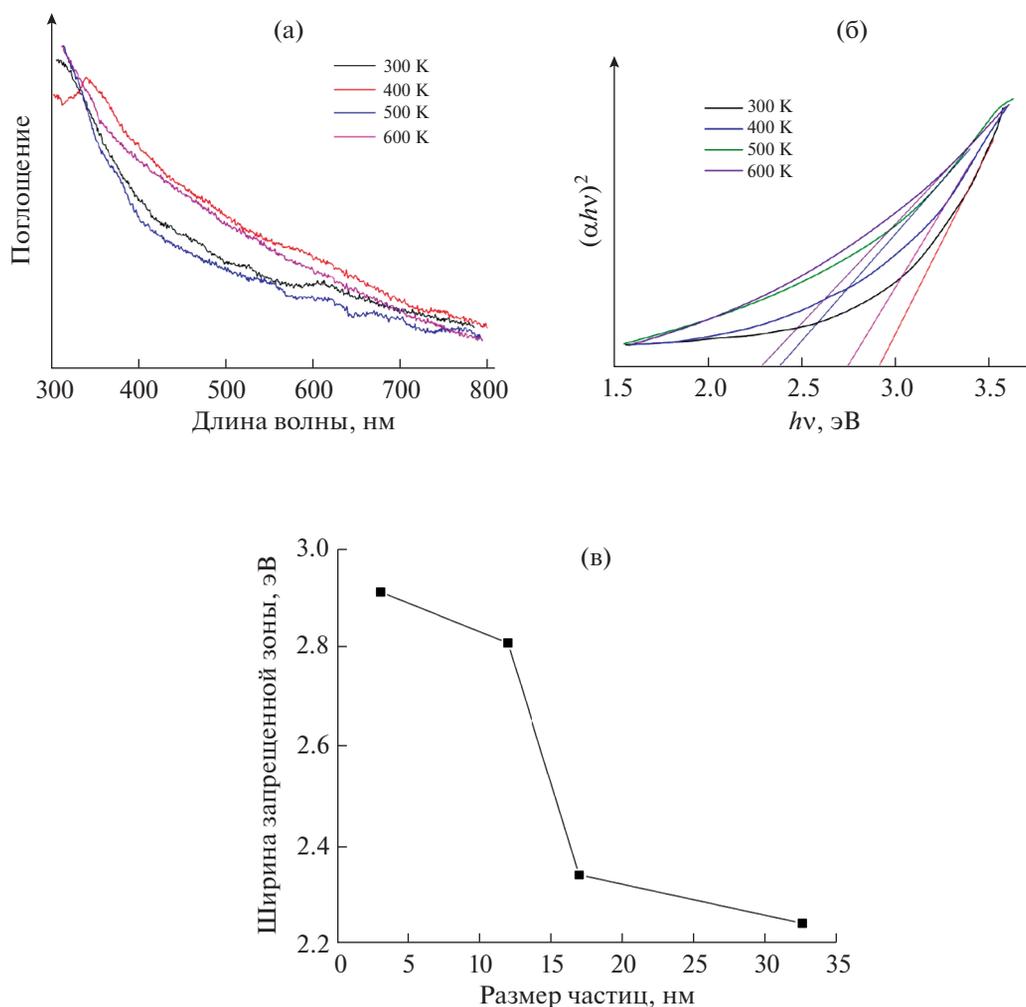


Рис. 5. Спектры поглощения (а), ширина запрещенной зоны НЧ NiO (б), зависимость ширины запрещенной зоны от размера НЧ (в).

лентной зоной (рис. 5). На основе этих измерений были рассчитаны коэффициенты поглощения для всех образцов, значения ширины запрещенной зоны были определены из уравнения Таука [15, 16]

$$(\alpha hv) = A(hv - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия падающего фотона, A – постоянная материала, E_g – ширина запрещенной зоны. Значения ширины запрещенной зоны E_g , определенные из зависимости $(\alpha hv)^2$ от $(h\nu)$, находились в интервале 1.93–2.91 эВ. Из рис. 5в видно, что значения линейно уменьшаются с увеличением размера НЧ. Такое поведение наблюдалось во многих полупроводниковых системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование морфологии и физико-химических свойств НЧ NiO

размером от 3.2 до 32.7 нм, полученных вакуумным плазмохимическим методом и отожженных при 300, 400, 500 и 600 К. НЧ с усеченными октаэдрами наблюдались только при 600 К. Частицы были охарактеризованы с помощью дифракции рентгеновских лучей и методом Ритвельда.

С использованием рамановской спектроскопии выявлены характерные колебательные моды NiO, наблюдается экспоненциальный спад отношения I_{LO}/I_{2LO} при увеличении размера НЧ.

С помощью УФ-спектроскопии оценена ширина запрещенной зоны образцов, иннаблюдается линейное уменьшение ширины запрещенной зоны по мере увеличения размера НЧ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00021).

Электронно-микроскопические исследования проведены в центре коллективного пользования Сибирского федерального университета при поддержке Государственного задания министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRZ-2020-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shehata M.M., Youssef W.M., Mahmoud H.H., Masoud A.M.* Sol-Gel Synthesis of NiO/CuO Nanocomposites for Uptake of Rare Earth Elements (Ho, Yb, and Sm) from Aqueous Solutions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 279–289. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020163>
2. *Chen W., Wu Y.H., Fan J., Djuricic A.B., Liu F.Z., Tam H.W., Ng A., Surya C., Chan W.K., Wang D., He Z.B.* Understanding the Doping Effect on NiO: Toward High-Performance Inverted Perovskite Solar Cells // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 19. P. 1703519. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703519>
3. *Yun N., Park J.J., Park O.O., Lee K.B., Yang J.H.* Electrocatalytic Effect of NiO Nanoparticles Evenly Distributed on a Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 278. P. 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.039>
4. *Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Obtaining of NiO Nanosheets by a Combination of Sol-Gel Technology and Hydrothermal Treatment Using Nickel Acetylacetonate as a Precursor // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1753–1757. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140080>
5. *Verma V., Katiyar M.* Effect of the Deposition Parameters on the Structural and Magnetic Properties of Pulsed Laser Ablated NiO Thin films // *Thin Solid Films.* 2013. V. 527. P. 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.020>
6. *Nadeem K., Asmat Ullah, Mushtaq M., Kamran M., Husain S.S., Mumtaz M.* Effect of Air Annealing on Structural and Magnetic Properties of Ni/NiO Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 417. P. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.064>
7. *Ranjit S.K., Suraj C.B., Ramesh J.D.* Effect of Substrate Temperature on Properties of Nickel Oxide (NiO) Thin Films by Spray Pyrolysis // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. P. 3220–3228.
8. *Sheena P.A., Hitha H., Sreedevi A., Varghese T.* Influence of Finite Size and Surface Effects on the Structural, Electrical and Magnetic Properties of Nanostructured Nickel Oxide // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 5769–5778. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03147-7>
9. *Makhlouf S.A.* Electrical Properties of NiO Films Obtained by High-Temperature Oxidation of Nickel // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 3112–3116.
10. *Карпов И.В., Ушаков А.В., Ленешев А.А., Федоров Л.Ю.* Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // *Журн. техн. физики.* 2017. Т. 87. № 1. С. 140–145. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851>
11. *Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.Yu., Demin V.G., Goncharova E.A., Shaihadinov A.A., Zeer G.M., Zharikov S.M.* The Effect of Microstructural Features on the Ferromagnetism of Nickel Oxide Nanoparticles Synthesized in a Low-Pressure Arc Plasma // *Phys. E.* 2020. V. 124. P. 114352. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114352>
12. *Ushakov A.V., Karpov I.V., Zeer G.M., Fedorov L.Yu., Demin V.G., Goncharova E.A.* Effect of Quenching Rate on the Crystalline and Impedance Properties of NiO Nanoparticles // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulat.* 2020. V. 27. № 5. P. 1486–1491. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2020.009110>
13. *Aytan E., Debnath B., Kargar F., Barlas Y., Lacerda M., Li J., Lake R., Shi J., Balandin A.* Spin-Phonon Coupling in Antiferromagnetic Nickel Oxide // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 252402. <https://doi.org/10.1063/1.5009598>
14. *Thema F., Manikandan E., Gurib A., Maaza M.* Single Phase Bunsenite NiO Nanoparticles Green Synthesis by Agathosma Betulina Natural Extract // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 655–661. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.227>
15. *Tauc J., Grigorovic R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi.* 1966. V. 15. P. 627. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
16. *Arif M., Sanger A., Singh A.* Highly Sensitive NiO Nanoparticle Based Chlorine Gas Sensor // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. № 7. P. 3451–3458. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6176-y>

УДК 669.294:621.762.2.242

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА ПАРАМИ МАГНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 540–680°C

© 2022 г. В. М. Орлов¹, *, Е. Н. Киселев¹

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

*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Исследованы характеристики и особенности образования пористой структуры порошков, полученных восстановлением Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉ парами магния в интервале 540–680°C. Показано, что снижение температуры восстановления позволяет в значительной степени предотвратить огрубление первичной структуры восстановленной частицы оксида и тем самым увеличить объем пор диаметром менее 5 нм. Это позволило восстановлением Ta₂O₅ при температуре 540°C получить порошок тантала с удельной поверхностью 59 м²/г. При восстановлении Mg₄Ta₂O₉ в этих условиях удельная поверхность порошка со снижением температуры восстановления уменьшается вследствие полного заполнения большинства пор естественным оксидом Ta₂O₅.

Ключевые слова: порошок тантала, магниетермическое восстановление, пентаоксид тантала, танталат магния, удельная поверхность, пористая структура

DOI: 10.31857/S0002337X22080097

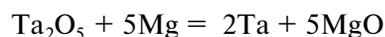
ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию уникальных свойств металлический тантал нашел применение в таких отраслях техники, как производство сплавов для аэрокосмической промышленности, теплообменников, используемых в агрессивных средах; биомедицина и, особенно, современная электроника. Танталовые конденсаторы, отличающиеся надежностью, высоким удельным зарядом и малыми токами утечки, являются неотъемлемой частью современной радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) [1, 2]. В качестве порошков на их производство используется до 34% производимого металлического тантала [3].

Тенденция к миниатюризации РЭА требует постоянного совершенствования методов получения танталовых порошков с развитой поверхностью [4]. Наиболее широкомасштабным способом получения таких порошков является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия (K₂TaF₇) в расплаве, содержащем в качестве разбавителя галогениды щелочного металла [5–11]. Совершенствование условий восстановления позволило увеличить удельную поверхность получаемых порошков с 0.3–0.8 [5] до 3.2–5 м²/г [9, 10] и даже 12 м²/г [11]. Еще большей удельной поверхностью обладают порошки, получаемые вос-

становлением пентахлорида тантала (TaCl₅) [12–14]. Восстановлением паров пентахлорида тантала натрием в пламенном реакторе получен порошок металла с размером частиц 30 нм [12]. При этом образующийся порошок тантала заключен в оболочку из NaCl, которая предохраняет его от взаимодействия с воздухом. Восстановлением паров TaCl₅ водородом в струйном реакторе получен порошок с размером частиц 14–56 нм [13], а при восстановлении в низкотемпературной плазме удельная поверхность порошка тантала достигала 30 м²/г [14]. Однако способы получения порошков тантала с большой удельной поверхностью восстановлением пентахлорида тантала не нашли промышленного применения из-за неустойчивости TaCl₅ на воздухе и ограниченных масштабов переработки танталового сырья хлорированием.

Более перспективно получение наноразмерных порошков тантала, используемых в производстве конденсаторов, восстановлением пентаоксида магнием. Реакция



сопровождается большим тепловыделением (1701 кДж на кг шихты). Ее адиабатическая температура составляет 2320°C [15]. Поэтому восста-

новление ведут либо в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [16–19], либо парами магния [20–28].

При ведении процесса магнетермического восстановления в режиме СВС параметры процесса регулируют введением теплового балласта, которым могут служить нейтральный флюс (NaCl) [16, 17] или избыток восстановителя [18, 19]. Увеличение мольного отношения NaCl : Ta₂O₅ в шихте с 3 до 6 привело к увеличению удельной поверхности порошка тантала с 2.4 до 13.2 м²/г. Размер частиц порошка уменьшился с 100–300 до 20–50 нм [16]. При четырехкратном избытке магния в шихте был получен нанопорошок тантала с размером частиц менее 50 нм и удельной поверхностью 31.47 м²/г [18, 19].

В процессе, когда восстановление ведется парами магния, характеристики получаемого порошка контролируются температурой и давлением аргона в реакторе. Так, при атмосферном давлении аргона в реакторе, по данным [20], снижение температуры с 1000 до 900°С привело к увеличению удельной поверхности порошка тантала с 3.7 до 7 м²/г. В работе [25] при повышении температуры восстановления с 850 до 950°С удельная поверхность порошка тантала изменилась также практически в 2 раза: с 12.23 до 6.52 м²/г. Аналогичным образом сказывается и изменение давления аргона в реакторе. В процессе восстановления Ta₂O₅ при 800°С увеличение остаточного давления в реакторе с 10 Па до 10 кПа привело к росту удельной поверхности порошка тантала с 5.2 до 10 м²/г [24]. Эти данные говорят о том, что скорость поступления паров магния в зону реакции является одним из основных факторов, влияющих на характеристики получаемого порошка тантала.

Авторы [27, 28] для получения порошка с особыми характеристиками использовали в качестве прекурсора прессовки, полученные спеканием смеси пентаоксида тантала (средний размер частиц 0.2–0.3 мм) с CaCl₂. Авторы отмечают кораллоподобный вид частиц и их укрупнение с ростом температуры от 700 до 1000°С [27]. Для снижения скорости испарения магния при температуре 1000°С в следующей работе они использовали сплавы Mg–Ag с содержанием Ag 25, 50 и 75 мол. % [28]. По сравнению с чистым магнием упругость его паров снизилась в 2, 6 и 50 раз соответственно, а средний размер частиц уменьшился с 1 мм до 0.5, 0.2 и 0.1 мм.

Полученные в рассмотренных работах зависимости параметров порошков тантала от условий восстановления Ta₂O₅ парами магния обусловлены особенностями структуры восстановленной частицы [29]. Авторы [29] с помощью электронной микроскопии высокого разрешения исследовали сечение частицы пентаоксида тантала размером 30 мкм

после восстановления в течение 0.5 ч при температуре 950°С и атмосферном давлении аргона в реакторе. Они показали, что на фронте реакции образуется тонкодисперсная полосчатая структура, состоящая из прожилок оксида магния и металлического тантала толщиной около 30 и 10 нм соответственно. Магний по микротрещинам и зазорам между прослойками MgO и Ta проникает в объем частицы пентаоксида вслед за фронтом реакции. Таким образом процесс восстановления происходит во всем объеме частицы. В дальнейшем вследствие процессов диффузии при высокой температуре структура существенно огрубляется. При таком механизме восстановления после выщелачивания оксида магния растворами минеральных кислот остается нанопористый металлический каркас, по форме и внешним размерам во многом соответствующий исходной частице пентаоксида. Удельная поверхность порошка в этом случае определяется в основном поверхностью образовавшихся внутренних пор.

Увеличение количества прослоек оксида магния в случае использования в качестве прекурсора танталата Mg₄Ta₂O₉, приводит к многократному увеличению удельной поверхности порошка тантала. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉ в течение 4 ч при температуре 830°С и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа, составила 10 и 51 м²/г соответственно [24]. Мезопористая структура порошков подтверждена в работе [30], в которой восстановлением Mg₄Ta₂O₉ получен порошок тантала с удельной поверхностью 85 м²/г.

В настоящей работе исследована перспектива увеличения удельной поверхности порошков тантала в процессе восстановления Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉ парами магния при минимальных возможных температурах. Это позволяет в большей степени сохранить первичную структуру восстановленной частицы оксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактором для восстановления служила реторта из нержавеющей стали внутренним диаметром 100 мм с рубашкой водяного охлаждения вакуумного уплотнения и крышкой, имеющей патрубки для ввода термопары и подсоединения вакуумной системы, внутри которой размещали реакционный стакан с плотно закрывающейся крышкой (рис. 1). В крышке реакционного стакана имелось отверстие для ввода чехла термопары с минимальным зазором между ними. Конструкция крышки позволяла извлекать термопару из реакционного стакана и вновь опускать без герметизации реактора. Контейнер с магнием устанавливали на дно реакционного стакана, выше (через 5 мм) размещали контейнер с восстанавливаемым материа-

лом. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару, подключенную к прибору ТЕРМОДАТ-13К5. После сборки реактор устанавливали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт, вакуумировали форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и нагревали до температуры 200–250°C для дегазации загрузки и рабочего объема. После дегазации реторту заполняли аргоном до давления 110 кПа и продолжали нагревать до требуемой температуры (540–680°C). Затем реактор вакуумировали при открытом отверстии крышки реакционного стакана, термопару опускали в реакционный стакан до уровня загрузки оксида и проводили выдержку в течение заданного времени при постоянном вакуумировании. После завершения выдержки реактор заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры, после чего вакуумировали и дозированно заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося порошка тантала. Обработку продуктов реакции проводили 15%-ным раствором HNO_3 при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 1 ч. Операцию повторяли, затем порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при 85°C.

В качестве исходных материалов использовали пентаоксид тантала марки А производства ОАО «Соликамский магниевый завод», термообработанный при температуре 1200–1300°C, магний металлический марки Mg 95 (ГОСТ 804-93), а также танталат магния $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, синтезированный спеканием пентаоксида тантала со стехиометрическим количеством оксида магния квалификации «ч. д. а.» при температуре 1300°C [24]. Масса разовой загрузки восстанавливаемого Ta_2O_5 составляла 6.5 г, толщина слоя 7 мм, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ – 4 г и 2 мм, что позволяло свести к минимуму разброс характеристик порошка по высоте слоя.

Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, а параметры пористости – методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. ДСК–ТГ-кривые порошков снимали методом синхронного термического анализа, прибор NETZSCH STA 409 PC Luxx, скорость нагрева 10°C/мин, атмосфера – воздух, расход 100 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для восстановления 6.5 г Ta_2O_5 или 4 г $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ требуется соответственно 1.8 и 0.8 г магния. Рассчитанная по уменьшению массы магния в ходе экспериментов скорость его испарения составила около 0.09 и 0.04 г/мин при 680 и 550°C соответственно. Упругость паров магния при этих температурах отличается в 15 раз (4.5 и 0.3 мм рт. ст.), и

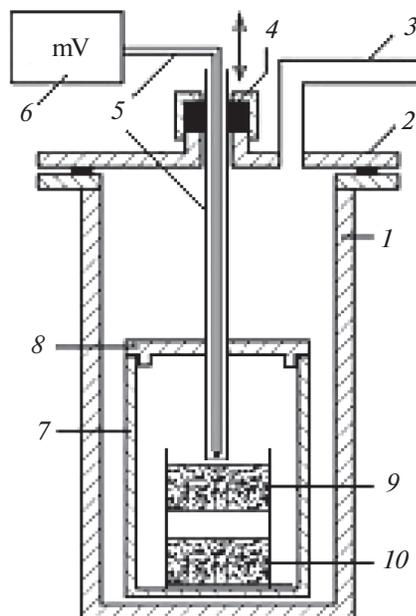


Рис. 1. Схема установки восстановления: 1 – реторта-реактор, 2 – крышка реторты, 3 – патрубок для вакуумирования и заполнения аргоном, 4 – вакуумное уплотнение, 5 – термопара с чехлом, 6 – регулятор температуры ТЕРМОДАТ-13К5, 7 – реакционный стакан, 8 – крышка реакционного стакана, 9 – контейнер с восстанавливаемым материалом, 10 – контейнер с магнием.

незначительная разница в скоростях испарения объясняется тем, что восстановление ведется в замкнутом объеме, а потери магния через неплотности между крышкой и реакционным стаканом незначительны.

Снижение температуры восстановления пентаоксида тантала до 680°C, как и ожидалось, привело к существенному росту удельной поверхности порошка, которая составила 35.3 м²/г. Для сравнения, при восстановлении Ta_2O_5 в используемом нами оптимальном высокотемпературном режиме (830°C, остаточное давление аргона 10 кПа) были получены порошки тантала с удельной поверхностью всего 13 м²/г [30]. При дальнейшем снижении температуры удельная поверхность порошков тантала продолжала расти (рис. 2а).

Совсем другая картина наблюдается при восстановлении танталата магния. Уже при температуре восстановления 680°C удельная поверхность порошков была в 2 раза меньше, чем у полученных восстановлением танталата в оптимальном высокотемпературном режиме [30] и продолжала уменьшаться с понижением температуры (рис. 2б). Такую аномалию в поведении измеренной удельной поверхности порошков можно объяснить одновременным влиянием двух факторов: изменением образующейся после выщелачивания прослоек оксида магния пористой структуры частиц и при-

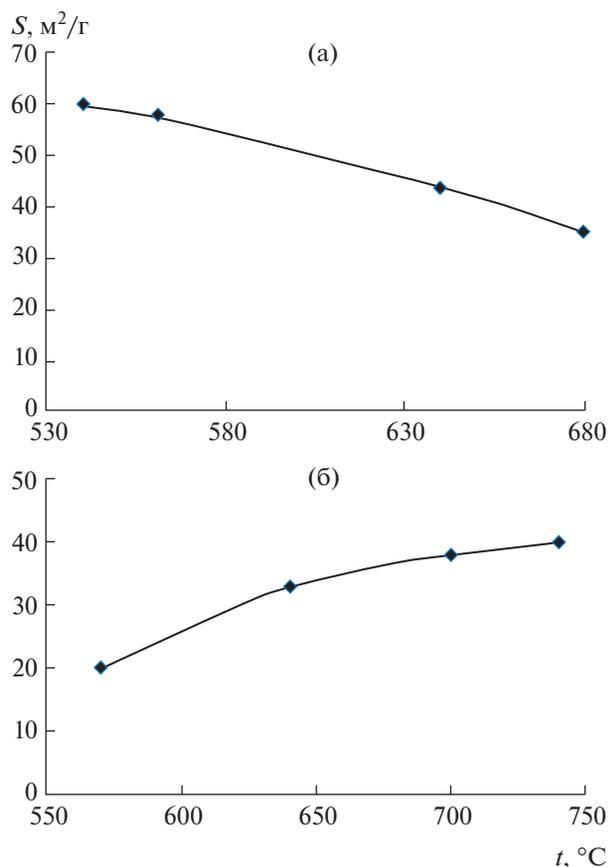


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности порошков тантала от температуры восстановления, прекурсор: Ta_2O_5 (а), $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (б).

сутствием на поверхности металла пленки естественного оксида Ta_2O_5 [31].

В случае восстановления при температуре 830°C , остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа и использовании в качестве прекурсора $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$,

удельная поверхность порошков была в 5 раз больше, чем у полученных из Ta_2O_5 , за счет увеличения количества мезопор диаметром менее 10 нм и, особенно, менее 5 нм [30]. Снижение температуры восстановления не только уменьшает концентрацию магния в его парах, но и замедляет диффузионные процессы. Это позволяет в большей степени сохранить первичную структуру восстановленной частички оксидного соединения. Следствием более тонкой полосчатой структуры с меньшей толщиной прослоек Ta и MgO должно быть увеличение количества мезопор меньших размеров, образовавшихся после выщелачивания MgO, и, соответственно, рост удельной поверхности порошка. Это мы и наблюдаем при восстановлении пентаоксида тантала (рис. 2а). Данные о пористой структуре порошков в зависимости от температуры восстановления приведены в табл. 1, где d_{cp} – средний диаметр пор, V – объем пор, V_1 – объем пор с диаметром >10 нм, V_2 – объем пор с диаметром <5 нм. В порошках, полученных восстановлением пентаоксида тантала, с уменьшением температуры процесса общий объем пор снизился незначительно. При этом в 3 раза увеличился объем пор диаметром менее 5 нм, результатом чего является увеличение удельной поверхности порошка. Что касается порошков, полученных восстановлением танталата магния, то общий объем пор уменьшился в 5 раз, а объем пор менее 5 нм практически не изменился.

Следует учесть, что часть объема пор, образовавшихся после выщелачивания оксида магния, занимает естественная оксидная пленка на поверхности металла, тем самым уменьшая их объем. Количество естественного оксида можно рассчитать по массы порошков после окисления на воздухе. Результаты термического анализа порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 при температуре 540°C и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ при температуре 680°C (удельная поверхность 59 и $28 \text{ m}^2/\text{g}$ соответственно), приведены на рис. 3.

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности и пористой структуры порошков от температуры восстановления

Прекурсор	t , $^\circ\text{C}$	S , m^2/g	d_{cp} , нм	Объем пор				
				V , cm^3/g	$V_1 (>10 \text{ нм})$		$V_2 (<5 \text{ нм})$	
					cm^3/g	%	cm^3/g	%
Ta_2O_5	680	35.3	12.10	0.113	0.090	81	0.008	8
	640	43.7	10.31	0.116	0.081	69	0.013	11
	560	57.4	6.09	0.087	0.028	32	0.023	26
	540	59.4	5.92	0.087	0.028	32	0.026	30
$\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	680	43	9.77	0.101	0.067	66	0.012	12
	640	38.8	5.90	0.051	0.015	29	0.015	29
	600	24.4	7.22	0.037	0.019	51	0.008	22
	570	21.7	4.63	0.020	0.007	32	0.011	53

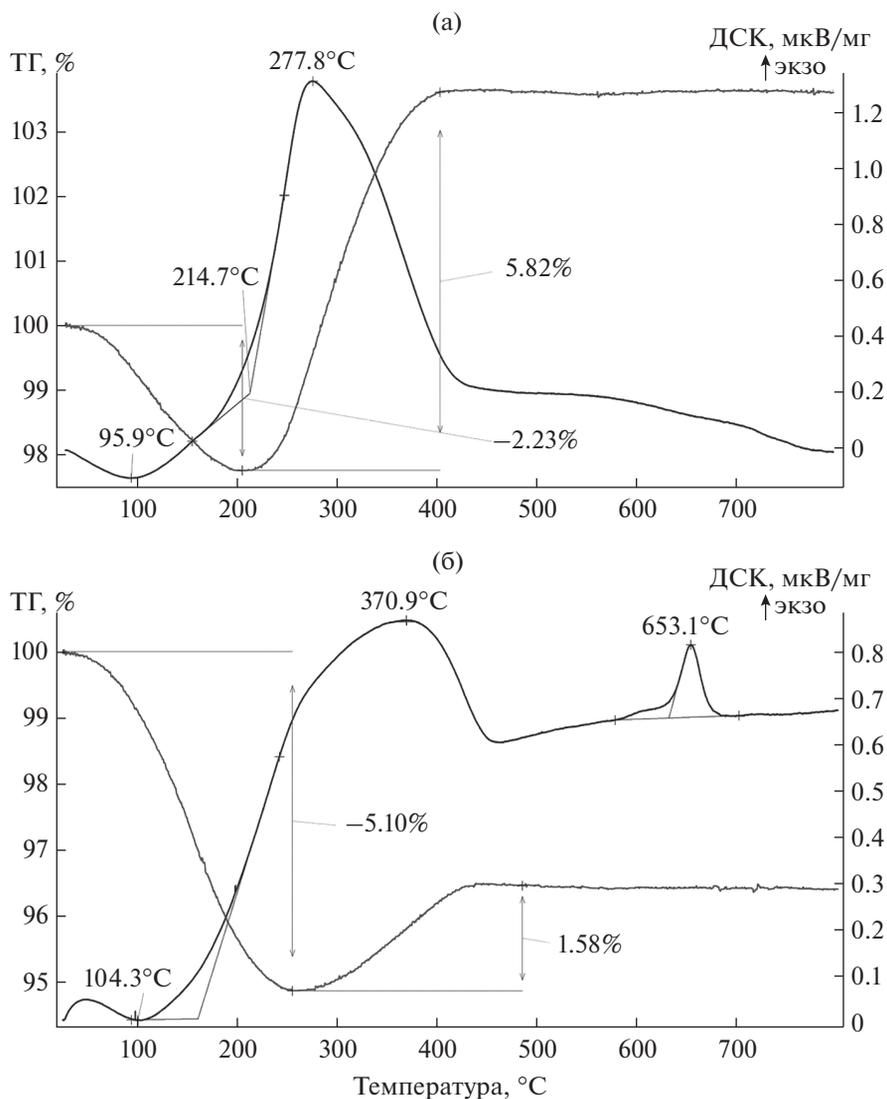


Рис. 3. ДСК- и ТГ-кривые порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 (а), $Mg_4Ta_2O_9$ (б); температура восстановления 540 (а), 680°C (б).

Убыль массы на первом этапе нагрева, наблюдавшаяся до температуры 200–260°C, связана с удалением сорбированной влаги. Ее испарению соответствуют эндопики на кривых ДСК. Последующее увеличение массы образцов обусловлено окислением металлической части порошка. При этом, судя по температуре и форме экзопиков на кривых ДСК, у порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 , процесс окисления протекает быстрее и при более низкой температуре (277.8°C). При окислении порошка, полученного восстановлением $Mg_4Ta_2O_9$, соответствующий пик наблюдается при температуре 370.9°C. Возможно, это следствие затрудненной диффузии молекул кислорода к поверхности металла из-за малого размера пор в порошке или их заполнения естественным оксидом. Данные термогравиметрии коррели-

руют с результатами работы [13], в соответствии с которыми окисление нанодисперсного порошка тантала начиналось при 200°C и полностью заканчивалось при 400°C.

Расчитанное по изменению массы образцов содержание в порошках металлического тантала, поверхностного оксида и кислорода приведено в табл. 2.

Эти данные подтверждают, что причиной уменьшения поверхности порошков тантала, полученного восстановлением танталата $Mg_4Ta_2O_9$, со снижением температуры процесса от 680 до 570°C, являются изменения в пористой структуре восстановленных частиц оксида. С уменьшением температуры восстановления снижается концентрация магния в парах. Соответственно, уменьшается локальная температура в зоне реакции

Таблица 2. Состав порошков, рассчитанный на основании данных термического анализа

Порошок	Прекурсор	t , °C	S , м ² /г	Содержание, мас. %		
				Ta	Ta ₂ O ₅	O
1	Ta ₂ O ₅	830	10	81.3	18.7	3.4
2		540	59	26.3	73.7	13.3
3		830	53	31.2	68.8	12.5
4	Mg ₄ Ta ₂ O ₉	830	75	25.5	74.5	13.7
5		680	28	7.1	92.9	16.8

восстановления, что в сочетании с замедлением диффузионных процессов, протекающих после прохождения фронта реакции, приводит к образованию более тонкой полосчатой структуры перемежающихся слоев оксида магния и металла. Такой структуре должен соответствовать рост удельной поверхности порошка. Действительно, увеличение содержания поверхностного оксида с 74.5 до 92.9% при снижении температуры восстановления Mg₄Ta₂O₉ с 830 до 680°C отвечает увеличению удельной поверхности металлической фазы в продукте восстановления. Одновременно со снижением температуры уменьшается размер пор, образовавшихся после выщелачивания оксида магния. Размеры пор уменьшаются настолько, что большинство их заполнено естественным оксидом. В результате уменьшается измеренная удельная поверхность.

Порошки, полученные восстановлением Ta₂O₅, характеризуются в целом более крупнопористой структурой. Снижение температуры восстановления привело к увеличению количества пор меньших, но не достигших критического размеров и, соответственно, к значительному росту удельной поверхности. Пористая структура такого порошка идентична структуре порошка, полученного восстановлением Mg₄Ta₂O₉ при 830°C. Об этом свидетельствует соотношение между удельной поверхностью и содержанием оксидной фазы в порошках. В порошке, полученном восстановлением Ta₂O₅ при температуре 540°C, с удельной поверхностью 59 м²/г содержание естественного оксида составило 73.7% (порошок 2, табл. 2). Эти параметры соответствуют порошкам, полученным восстановлением Mg₄Ta₂O₉ при температуре 830°C (порошки 3 и 4, табл. 2), с удельной поверхностью 53 и 75 м²/г, содержание естественного оксида в них составило 68.8 и 74.5% соответственно [30]. В то же время пористая структура порошка, полученного восстановлением Mg₄Ta₂O₉, такова, что подавляющее количество пор заполнено естественным оксидом Ta₂O₅. Его содержание достигает 93 мас. %, а объем свободных пор уменьшился до 0.04 см³/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс восстановления оксидных соединений тантала парами магния в интервале 540–680°C. Проанализированы изменения в пористой структуре полученных порошков.

Замедление диффузионных процессов, обусловленное снижением температуры восстановления, приводит к образованию более тонкой полосчатой структуры восстановленной частицы оксида. Это выражается в увеличении количества и объема пор, размеры которых менее 5 нм. В соответствии с этим должна увеличиться удельная поверхность порошков тантала. Восстановлением Ta₂O₅ при температуре 540°C получен порошок тантала с удельной поверхностью 59 м²/г, которая в 4–5 раз превышает удельную поверхность порошков, полученных ранее при температуре 800–830°C [24, 30].

С другой стороны, при восстановлении танталата Mg₄Ta₂O₉ образуется настолько тонкая полосчатая структура, что большинство образовавшихся после выщелачивания оксида магния пор целиком заполняется слоем естественного оксида Ta₂O₅, растущего на поверхности металла. При этом значительная часть металла уходит на образование этого оксида. Количество пор таких размеров со снижением температуры восстановления увеличивается, а удельная поверхность порошков уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zednicek T.* Tantalum Capacitors: Current Trends and Potentials Future // T.I.C. Bull. 2019. № 176. P. 15–21.
2. *Freeman Y.* Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. N.Y.: Springer, 2018. 120 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2_2
3. *Stratton P., Anderson J., Baylis R.* The Changing Face of Tantalum // T.I.C. Bull. 2018. № 172. P. 16–21.
4. *Millman W., Huntington D.* Tantalum Capacitors Bring Micro-Miniaturisation to Electronic Devices // Proc. CARTS Asia. Taipei 2006. P. 9–18.
5. *Bergman R.M., Mosheim Ch.E.* Tantalum Powder Process: US Patent. 4684399. 1987.

6. *Purushotham Y., Balaji T., Kumar A. et al.* Chemical and Physical Properties of Tantalum Powder // *Mod. Phys Lett. B.* 2001. V. 15. № 20. P. 867–871. <https://doi.org/10.1142/S0217984901002622>
7. *Cho S.W., Shim G., Park J.S. et al.* Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process // *Met. Mater. Int.* 2006. V. 12. № 1. P. 51–56. <https://doi.org/10.1007/BF03027523>
8. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю. и др.* Получение танталовых конденсаторных порошков с высокоразвитой поверхностью // *Хим. технология.* 2007. Т. 8. № 2. С. 62–65.
9. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.* Исследования по технологии высокоемких танталовых конденсаторных порошков // *Цв. металлы.* 2011. № 11. С. 30–35.
10. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.* Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 9. С. 1023–1027.
11. *Небера А.Л., Лизунов А.В., Семенов А.А.* Танталовые порошки с нанокристаллической структурой: получение, свойства, перспективы использования // *Композиты и наноструктуры.* 2015. Т. 7. № 3. С. 121–126.
12. *Barr J.L., Axelbaum R.L., Macias M.E.* Processing Salt-Encapsulated Tantalum Nanoparticles for High Purity, Ultra High Surface Area Applications // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-8336-2>
13. *Park K.Y., Kim H.J., Suh Y.J.* Preparation of Tantalum Nanopowders through Hydrogen Reduction of TaCl₅ Vapor // *Powder Technol.* 2007. V. 172. № 3. P. 144–148. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.11.011>
14. *Blagoveshenskiy Y.V., Isaeva N.V., Melnik Y.I., Blagoveshenskaia N.V.* Tantalum and Niobium Nanopowders for Nanoporous Material Creation // *Rare Met.* 2009. V. 28. Spec. Iss. Oct. P. 646–649.
15. *Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // *ЖПХ.* 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
16. *Nersisyan H.H., Lee J.H., Lee S.I., Won C.W.* The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame.* 2003. V. 135. № 4. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S107042721003002X>
17. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Магнийтермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы.* 2010. № 3. С. 18–23.
18. *Nersisyan H.H., Ryu H.S., Lee J.H., Suh H., Won H.I.* Tantalum Network Nanoparticles from a Ta₂O₅ + kMg System by Liquid Magnesium Controlled Combustion // *Combust. Flame.* 2020. V. 219. September. P. 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
19. *Ryu H.S., Nersisyan H.H., Park K.T., Lee J.H.* Porous Tantalum Network Structures Exhibiting High Electrochemical Performance as Capacitors // *J. Energy Storage.* 2021. V. 34. February. 102222. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102222>
20. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L.* Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: US Patent. 6171363. 2001.
21. *Haas H.* Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // *CARTS Europe 2004: 18th Ann. Passive Components Conf.* 2004. P. 5–8.
22. *Haas H., Schnitter Ch.* Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proc. EMC.* 2005. P. 1–8.
23. *Haas H., Schnitter Ch., Sato N.* Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // *CARTS Europe 2008 Helsinki,* 2008. P. 157–167.
24. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнийтермическим восстановлением танталатов // *Металлы.* 2015. № 4. С. 93–97.
25. *Hwang S.M., Wang, J.P., Lee D.W.* Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide // *Metals.* 2019. V. 9. № 2. P. 205–207. <https://doi.org/10.3390/MET9020205>
26. *Hwang S.M., Park S.J., Wang J.P. et al.* Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 100. November. 105620. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105620>
27. *Okabe T.H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S.* Production of Tantalum Powder by Magnesium Reduction of Feed Preform // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. № 12. P. 2646–2653. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2646>
28. *Yuan B., Okabe T.H.* Production of Fine Tantalum Powder by Preform Reduction Process Using Mg–Ag Alloy Reductant // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 443. № 1–2. P. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.004>
29. *Müller R., Bobeth M., Brumm H., et al.* Kinetics of Nanoscale Structure Development During Mg-vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145. <https://doi.org/10.3139/146.101567>
30. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И.* Порошки тантала с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504. <https://doi.org/10.7868/S0044185616050181>
31. *Розенберг Л.А., Штельман С.В.* Состояние кислорода в танталовых порошках // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1985. № 4. С. 163–164.

УДК 546.226+541.133.1

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФАЗ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2022 г. Н. И. Сорокин¹, В. Ю. Пройдакова², В. В. Воронов², С. В. Кузнецов², П. П. Федоров², *¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 16.04.2022 г.

Принята к публикации 19.04.2022 г.

Синтезированы и исследованы материалы на основе сульфата натрия с ионной проводимостью по катионам Na^+ : Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4:3.5\% \text{ Yb}$ и $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$. Введение гетеровалентных катионов Yb^{3+} приводит к существенному возрастанию электропроводности Na_2SO_4 (в ~ 240 раз при 573 К) в результате образования вакансий в натриевой подрешетке и стабилизации высокотемпературной гексагональной модификации (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$). Концентрация вакансий натрия и их подвижность для твердого раствора $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ равны: $n_{\text{vac}} = 7.93 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $\mu_{\text{vac}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с В})$ (573 К) соответственно.

Ключевые слова: ионная проводимость, фазовый переход, сульфат натрия, гетеровалентный изоморфизм

DOI: 10.31857/S0002337X22080115

ВВЕДЕНИЕ

Материалы с высокой ионной проводимостью интересны как с фундаментальной точки зрения, так и для разработки различных электрохимических устройств [1, 2]. Материалы с высокой подвижностью катионов натрия рассматриваются как возможная альтернатива литиевых ионных батарей [3–7]. Сульфаты представляют собой оригинальный класс материалов, для которых был предложен специфический механизм “мельничного колеса”, когда подвижность катионов дополнительно стимулируется вращательной динамикой сульфат-ионов SO_4^{2-} [8, 9].

Особый интерес для исследователей представляет высокотемпературная фаза Na_2SO_4 -I, которая имеет гексагональную сингонию с пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ [10]. Несмотря на долгую историю изучения полиморфизма (существуют фазы I–V [11–15]) и ионной проводимости сульфата натрия [16–20], в последнее время с точки зрения ионного транспорта привлекают внимание кристаллические и аморфные материалы на основе Na_2SO_4 [21–23].

Согласно структурным данным [11–15], в режиме нагревания при 513 К фаза V (минерал тенардит, пр. гр. $Fddd$, $Z = 8$) переходит в фазу I (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $Z = 2$). При охлаждении ниже 508 К фаза I переходит в метастабильную фазу II (пр. гр. $Pbnm$,

$Z = 4$), а затем в метастабильную фазу III (пр. гр. $Cmcm$, $Z = 4$).

При исследовании поликристаллических образцов сульфата натрия [16, 20] обнаружено, что при нагревании фазы V до 513 К величина проводимости плавно возрастает с температурой, увеличиваясь в 6 раз. При повторном температурном циклировании этого же образца обнаружен скачок проводимости при фазовом переходе III–I. Проводимость фазы V больше, чем фазы III. Карим и Мелландер [19] показали, что абсолютная величина электропроводности сульфата натрия сильно зависит от чистоты поликристаллических образцов и существенный вклад в общее сопротивление образцов вносят границы зерен.

Фазу Na_2SO_4 -I можно стабилизировать, если в анионную подрешетку вводить анионы больших размеров или в катионную подрешетку вводить одно-, двух- и трехвалентные катионы. В [10] сообщается, что ионная проводимость твердых растворов на основе стабилизированной гексагональной высокотемпературной модификации Na_2SO_4 -I определяется концентрацией вакансий натрия (дефектов V_{Na}') и практически не зависит от природы модифицирующих катионов. Проводимость твердых растворов возрастает, если в подрешетке Na^+ увеличить концентрацию катионов Zn^{2+} , Ni^{3+} , Sr^{2+} или Y^{3+} до 7%. Максимальная ионная проводимость твердых растворов составляет $1.5 \times$

$\times 10^{-2}$ См/см при 773 К [10], что в два раза выше, чем у чистого сульфата натрия.

При низкой концентрации вакансий натрия существует линейная зависимость между величиной проводимости и концентрацией вакансий V'_{Na} , поскольку нет значительного взаимодействия между подвижными катионами Na^+ и кристаллической решеткой.

Существенно более высокая ионная проводимость зафиксирована для монокристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [24]. Шаши и Пракаш [25] изучали твердые растворы в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ с $\text{M}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ и Sm^{3+} . Гетеровалентными замещениями удалось стабилизировать высокотемпературную фазу I сульфата натрия. Наибольшая проводимость твердого раствора была получена при содержании 4 мол. % $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. В [26, 27], частично замещали сульфат-анионы изовалентными анионами $\text{CO}_3^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{SiO}_4^{2-}$ и катионы Na^+ катионами $\text{Cd}^{2+}, \text{Rb}^+, \text{K}^+$ с целью выяснить механизм ионной проводимости высокотемпературной модификации (фазы I) сульфата натрия. Большинство полученных твердых растворов демонстрировали повышение ионной проводимости. Максимальная проводимость получена при введении гетеровалентных катионов Cd^{2+} . В отличие от катионов K^+ и Rb^+ при введении Cd^{2+} образуются вакансии V'_{Na} .

Также увеличение проводимости и стабилизация фазы I при комнатной температуре обнаружены при замещениях анионов SiO_4^{2-} на WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} . Предполагается [26, 27], что на величину проводимости не влияет вращательное движение тетраэдрических анионов $[\text{SO}_4]^{2-}$, поскольку при введении более тяжелых анионов это движение затрудняется. Существенным фактором является то, что анионы $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$ больше по размеру, чем $[\text{SO}_4]^{2-}$. Тем самым при образовании твердого раствора увеличивается свободный объем кристаллической решетки, что облегчает миграцию катионов Na^+ в соответствии с перколяционной моделью [28].

Дхармасена и Фреч [29] при замещении катионов в Na_2SO_4 обнаружили, что даже при их низких концентрациях наиболее стабильными фазами Na_2SO_4 при комнатной температуре являются I и III (тип фазы зависит от концентрации дефектов). Обнаружено, что стабилизация конкретной фазы, по-видимому, не зависит от заряда замещающих катионов. Все примесные катионы с ионными радиусами, аналогичными натриевому, стабилизируют обе фазы – I и III. При замещении натрия на кальций в сульфате натрия при комнатной температуре стабилизируется фаза III.

Если рассмотреть общий аспект изоморфизма и аллотропии соединений A_2XO_4 (A – катион и X – анион), то к высокой подвижности катионов Na^+ приводит высокая концентрация V'_{Na} (до ~30%), образуемая в гетеровалентных твердых растворах на основе высокотемпературной фазы Na_2SO_4 -I.

В [30] предложено использовать твердые электролиты на основе Na_2SO_4 для сенсоров на определение SO_x . Леушина и Мамонтова [31] использовали транспортные свойства твердого раствора сульфата галлия в Na_2SO_4 для электрохимического легирования теллурида свинца галлием.

Целью работы является исследование электропроводности фаз на основе сульфата натрия с добавками гетеровалентных катионов Yb^{3+} и Ga^{3+} на примере твердого раствора $(\text{Na}_{1-3x}\text{Yb}_x)_2\text{SO}_4$ и соединения $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактив сульфата натрия Na_2SO_4 квалификации “х. ч.” (Химмед, Россия) дополнительно очищали перекристаллизацией из воды. Двойную перекристаллизацию проводили по методике, описанной в [32, 33]. Для выращивания монокристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}^{3+}$ была использована механическая смесь сульфата натрия (96.5 мол. %) и сульфата иттербия (3.5 мол. %). Реактив $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ был получен по методике, описанной ниже. Для синтеза безводного сульфата иттербия были использованы оксид иттербия “х. ч.”, серная кислота “х. ч.” и бидистиллированная вода. В стакан объемом 200 мл с мешалкой помещали 10 г (0.01576 моля) оксида иттербия и 10 мл H_2O , затем постепенно прикапывали 10%-ную серную кислоту до почти полной нейтрализации (~31.5 мл H_2SO_4). После нейтрализации раствор отстаивали и фильтровали. Фильтрат упаривали до объема 20 мл. Выпавшие кристаллы $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ отделяли на воронке Бюхнера и сушили при 400°C.

Монокристаллы гетеровалентного твердого раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Yb}^{3+}$ были выращены на воздухе методом Чохральского [34]. Соединение $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ получено по методике, описанной в [35].

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK-излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ-75^\circ$ (шаг сканирования 0.01°, время выдержки на шаге 0.3 с). Спектры обрабатывали с помощью программы EVA (версия 2.1). Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью базы данных PDF-2 (версия 2011 г.). Параметры решетки рассчитывались в программе TOPAS v.4.2.

Электропроводность σ образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме

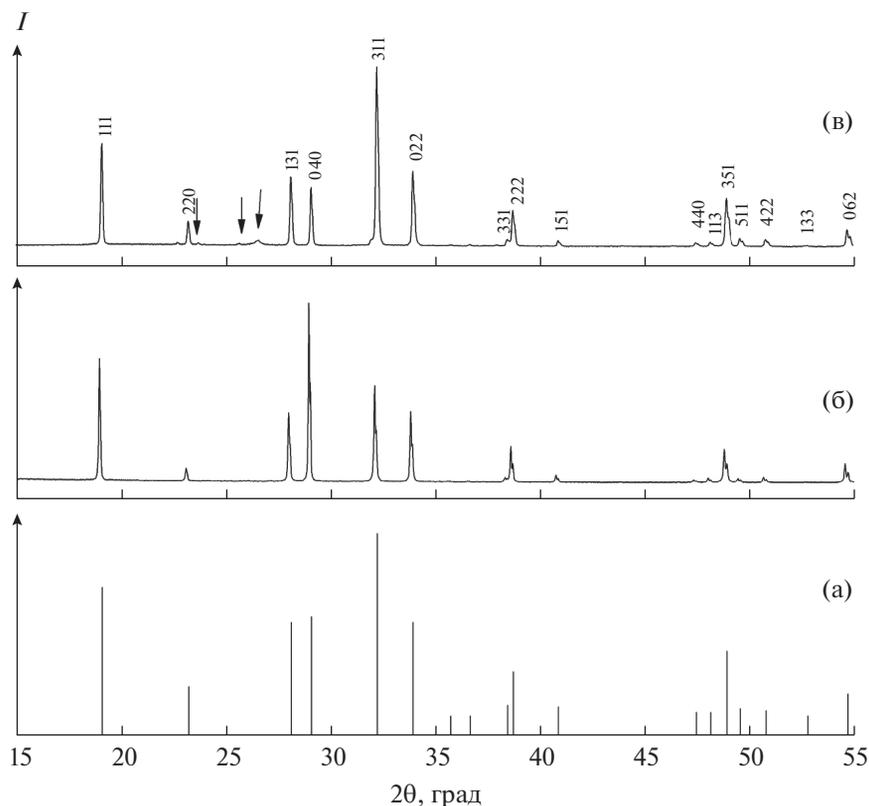


Рис. 1. Дифрактограммы образца Na_2SO_4 при 298 К: а – JCPDS card 00-037-1465, б – до измерения ионной проводимости, в – после измерения ионной проводимости при нагреве до 705 К.

~1 Па в интервале температур 298–705 К. Погрешность при определении значений σ составляла 5%. Керамические образцы представляли собой поликристаллические таблетки толщиной 1 и диаметром 5 мм ($(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$) и 9 мм ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}$, $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$). Монокристалл перед измерением измельчали в агатовой ступке. Керамические образцы готовили прессованием при комнатной температуре. В качестве электродов использовали графитовую пасту DAG-580.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электротранспорта в исследуемых образцах. Объемное сопротивление R_{cer} образцов находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек С|керамика|С по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений.

Электропроводность на постоянном токе керамических образцов рассчитывали по формуле

$$\sigma = h / (R_{cer} S), \quad (1)$$

где h – толщина образца, S – площадь электрода. Величина σ включает в себя в целом все процессы электропереноса внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости образцов обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса-Френкеля

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель электропроводности, E_a – энергия активации ионного переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового исследования сульфата натрия представлены на рис. 1. При комнатной температуре (298 К) кристаллическая структура образца Na_2SO_4 относится к ромбической сингонии (пр. гр. $Fddd$), что согласуется с большинством работ [12, 15]. При измерении ионной проводимости образца Na_2SO_4 с нагревом до 705 К и с последующим охлаждением не наблюдается существенных изменений на дифрактограмме (рис. 1в). Индексирование показывает присутствие двух фаз: тенардита – основная фаза и графита – примесная фаза (помечена стрелками).

Результаты рентгенофазового исследования $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ (рис. 2а) показали, что он относится к гексагональной высокотемпературной модификации типа $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-I}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$). Рас-

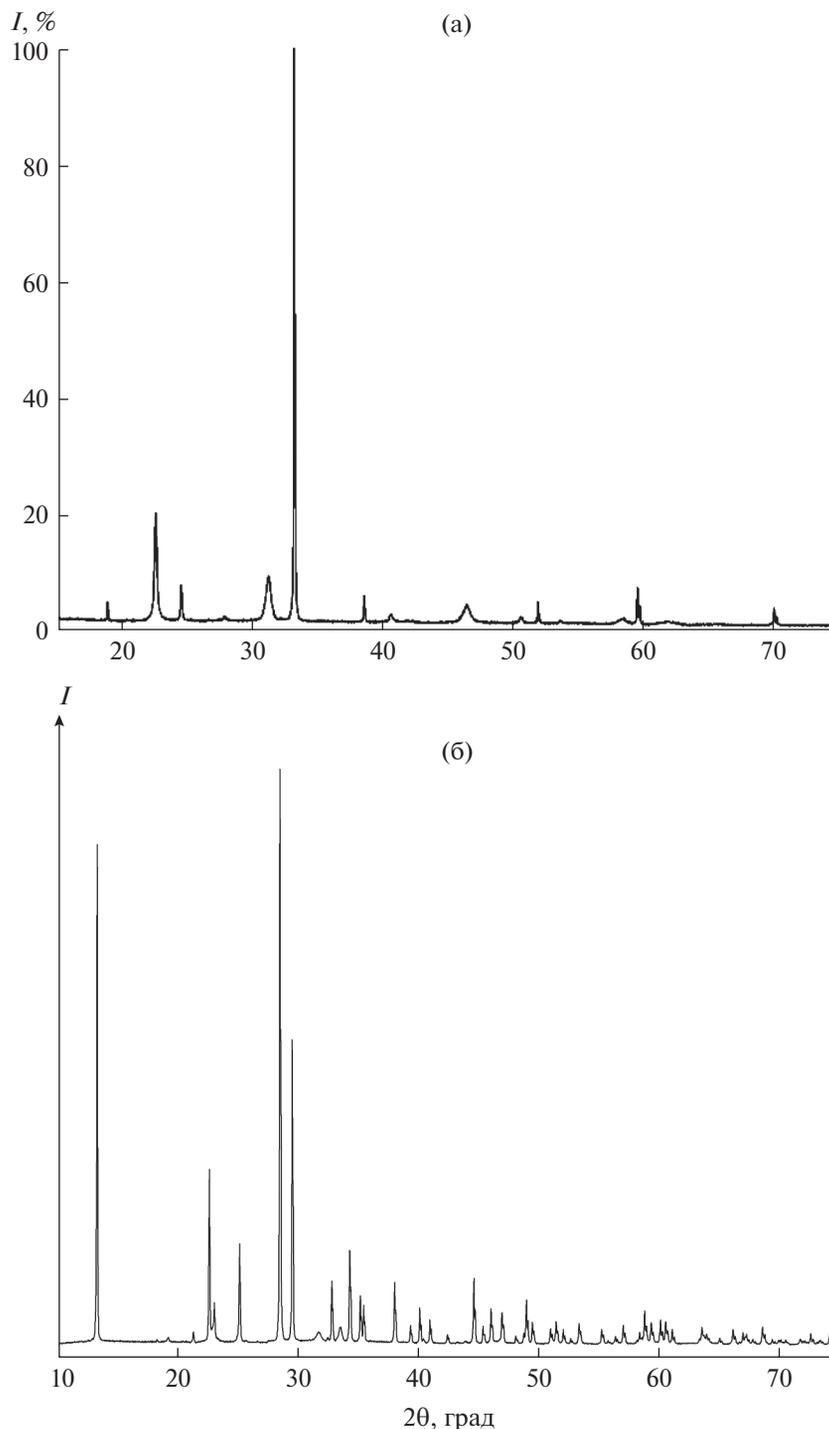


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ (а) и $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ (б).

считанные параметры решетки равны: $a = 5.3381(1)$ и $c = 7.156(4)$ Å. Параметры решетки монокристалла $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ меньше, чем чистого сульфата натрия (JCPDS, Card 86-0800: $a = 5.393$ Å, $c = 7.246$ Å), что свидетельствует о вхождении иттербия в решетку с образованием твердого раствора. Уменьшение параметров a и c можно объ-

яснить меньшим ионным радиусом Yb^{3+} по сравнению с Na^+ ($r_{\text{Na}^+} = 0.116$ нм, $r_{\text{Yb}^{3+}} = 0.1008$ нм для к.ч. 6 [36]) и образованием катионных вакансий.

Наши результаты по стабилизации высокотемпературной α -модификации Na_2SO_4 -I согласуются с фазовой диаграммой системы Na_2SO_4 -

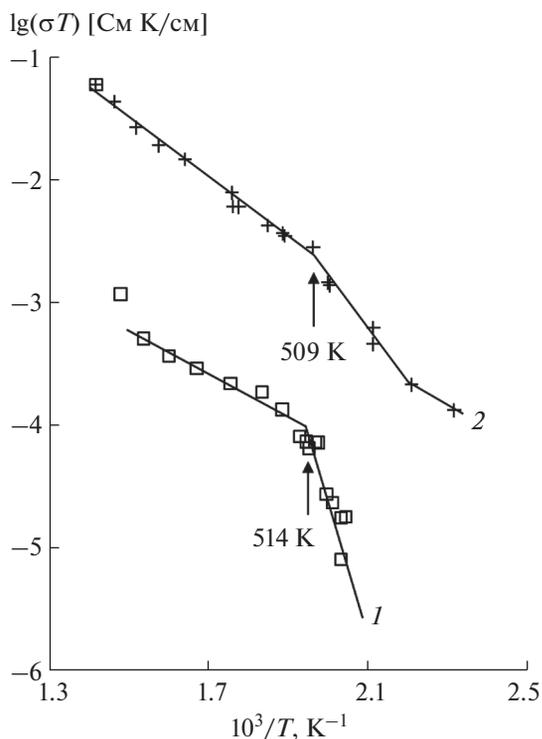


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости Na_2SO_4 : 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ [37, 38], согласно которой стабилизировать высокотемпературную фазу I можно в области твердого раствора $(\text{Na}_{1-3x}\text{Yb}_x)_2\text{SO}_4$ при $x = 0.02-0.08$ (от 2 до 8 мол. % $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$).

Результаты рентгенофазового исследования $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ показаны на рис. 2б. Это соединение относится к тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 9.451(3)$ и $c = 7.097(3)$ Å. Результаты индексирования приведены в [35].

На рис. 3 показана температурная зависимость ионной проводимости Na_2SO_4 в координатах $\lg(\sigma T) - 1/T$. При нагревании на графике (кривая 1) имеет место перегиб при 514 ± 5 К, связанный с фазовым переходом из фазы V в фазу I, что хорошо согласуется с данными [10, 11, 13]. В этот момент начинает кардинально перестраиваться кристаллическая структура сульфата натрия за счет разупорядочения натриевой подрешетки. Величина σ при 573 К равна 4.0×10^{-7} См/см и энергия активации ионного переноса составляет $E_a = 0.30$ эВ (530–650 К). Выше 650 К проводимость образца резко увеличивается, достигая 8.3×10^{-5} См/см при 705 К. По-видимому, это связано с высокотемпературным отжигом керамики.

При охлаждении сульфата натрия (кривая 2) на графике присутствует неявный перегиб при 509 ± 5 К, который может свидетельствовать о начале фазового перехода из фазы I в фазу II, что со-

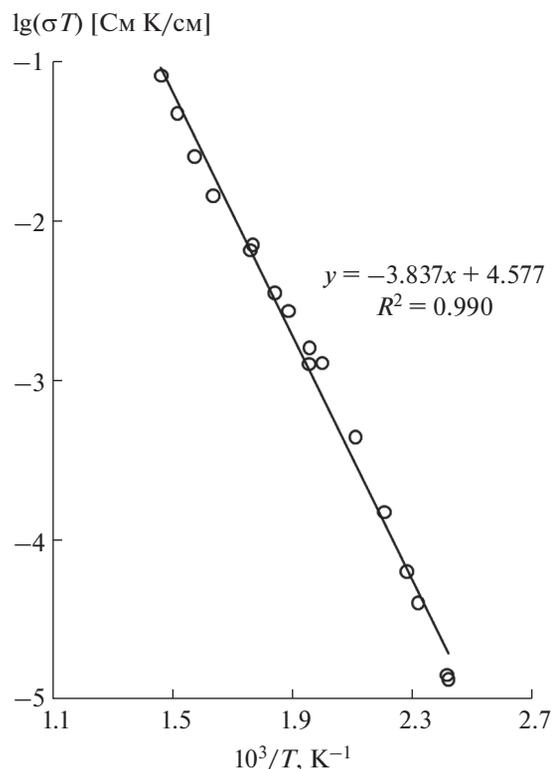


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости соединения $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ (режим охлаждения).

гласуется с нашими термоаналитическими исследованиями [32]. При охлаждении для фазы I величина σ при 573 К равна 1.4×10^{-5} См/см и энергия активации ионного переноса составляет $E_a = 0.49$ эВ (509–705 К).

Температурная зависимость ионной проводимости для соединения $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ показана на рис. 4. В температурном интервале 412–682 К электропроводность увеличивается от 3.1×10^{-8} до 1.2×10^{-4} См/см (3.9×10^3 раз), кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Френкеля–Аррениуса. График демонстрирует линейную зависимость в координатах $\lg(\sigma T) - 1/T$. При 573 К ионная проводимость $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ равна 1.4×10^{-5} См/см и совпадает со значением σ для керамического образца Na_2SO_4 . Энергия активации электропереноса в $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{SO}_4)_3$ равна $E_a = 0.76$ эВ.

Температурная зависимость σ для твердого раствора $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ показана на рис. 5. В температурном интервале 341–669 К электропроводность увеличивается от 1.7×10^{-7} до 4.0×10^{-2} См/см, т.е. более чем на 5 порядков. График демонстрирует линейную зависимость в координатах $\lg(\sigma T) - 1/T$, кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Френкеля–Аррениуса. Величина σ при 573 К для $(\text{Na}_{0.895}\text{Yb}_{0.035})_2\text{SO}_4$ равна 3.4×10^{-3} См/см, что превышает значение σ для Na_2SO_4 в ~ 240 раз.

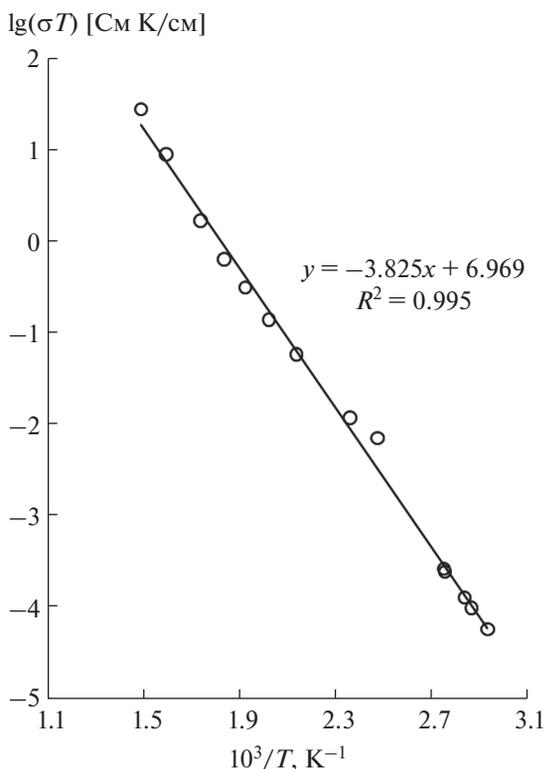


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости твердого раствора $(Na_{0.895}Yb_{0.035})_2SO_4$ (режим нагрева).

Энергия активации электропереноса в $(Na_{0.895}Yb_{0.035})_2SO_4$ равна $E_a = 0.76$ эВ и совпадает со значением E_a для образца $Na_3Ga(SO_4)_3$.

Изученные сульфаты, как и фосфаты, арсенаты и молибдаты, обладают гетеродесмическими структурами. В структуре сульфата натрия изолированные тетраэдры $[SO_4]$ соединяются через искаженные октаэдры $[NaO_6]$. Наиболее прочными являются химические связи в тетраэдрических анионах $[SO_4]^{2-}$, что связано с высокой валентностью центрального катиона S^{6+} . Ионные связи между катионами натрия и сульфат-анионами оказываются относительно слабыми, что обуславливает подвижность катионов Na^+ и значительное тепловое расширение сульфатов [33, 39].

При гетеровалентном замещении Na^+ на Yb^{3+} в сульфате натрия образуются две вакансии натрия V'_{Na} . Структурную формулу твердого раствора можно записать в виде



где \Box_{2x} – вакансии натрия. Концентрация вакансий V'_{Na} в гетеровалентном твердом растворе $(Na_{0.895}Yb_{0.035})_2SO_4$ равна

$$n_{vac} = 2xZ/0.866a^2c = 7.93 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}, \quad (4)$$

где $x = 0.035$, $Z = 2$, $a = 5.3381$ и $c = 7.156$ Å. Подвижность вакансий натрия при 573 К составляет

$$\mu_{vac} = \sigma/qn_{vac} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{с В}). \quad (5)$$

В системе $Na_2SO_4-Yb_2(SO_4)_3$ на кривых плавления твердого раствора $(Na_{1-3x}Yb_x\Box_{2x})_2SO_4$ имеет место максимум [37, 38]. Как отмечено в [40–42], такое явление, присущее только гетеровалентным твердым растворам с изменением числа ионов элементарной ячейке, коррелирует с высокой ионной проводимостью. Проведенное исследование подтверждает эту корреляцию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проведения рентгенографического и электрофизического исследований синтезированы керамические образцы Na_2SO_4 , $Na_3Ga(SO_4)_3$ и $(Na_{0.895}Yb_{0.035})_2SO_4$ ($Na_2SO_4:3.5\%$ Yb).

Для соединения $Na_3Ga(SO_4)_3$ введение гетеровалентных катионов Ga^{3+} не приводит к существенному возрастанию электропроводности по сравнению с Na_2SO_4 .

Введение гетеровалентных катионов Yb^{3+} приводит к возрастанию электропроводности Na_2SO_4 при 573 К в ~ 240 раз. Причинами этого являются образование вакансий в натриевой подрешетке и стабилизация высокотемпературной гексагональной модификации (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$). Для твердого раствора $(Na_{0.895}Yb_{0.035})_2SO_4$ рассчитаны концентрация вакансий натрия и их подвижность.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН и ИКРАН.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ИКРАН им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб: Изд-во. СПбУ, 2010.
2. Ярославцев А.Б. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276.
3. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 131–174.
4. Новикова С.А., Ларкович Р.В., Чеканников А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Проводимость и электрохимические характеристики материалов на основе $Na_3V_2(PO_4)_3$ со структурой

- NASICON // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 839–849.
5. *Buzlukov A.L., Baklanova Y.V., Arapova I.Yu., Savina A.A., Morozov V.A., Bardet M., Lazoryak B.I., Khaikina E.G., Denisova T.A., Medvedeva N.I.* Na₉In(MoO₄)₆: Synthesis, Crystal Structure, and Na⁺ Ion Diffusion // *Ionics*. 2021. V. 27. P. 4281–4293. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04226-3>
 6. *Солодовников С.Ф., Гуляева О.А., Савина А.А., Юдин В.Н., Бузлуков А.Л., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г., Стефанович С.Ю., Медведева Н.И., Бакланова Я.В., Денисова Т.А.* Молибдаты и вольфраматы семейства аллюдита: кристаллохимия, состав и ионная подвижность // *Журн. структур. химии*. 2022. Т. 63. № 7. С. 975–1010. https://doi.org/10.26902/JSC_id96516
 7. *Heed B., Lunden A., Schroeder K.* Sulphate-Based Solid Electrolytes: Properties and Applications // *Electrochem. Acta*. 1977. V. 22. P. 705–707.
 8. *Lunden A.* Ion Transport in Lithium, Sodium, and Silver Sulphates // *Solid State Ionics: New Developments* / Eds. Chowdari B.V.R. et al. Singapore: World Scientific, 1996. P. 23–42.
 9. *Lunden A.* Enhancement of Cation Mobility in Some Sulphate Phases Due to a Paddle Wheel Mechanism // *Solid State Ionics*. 1998. V. 28–30. P. 163–167. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)80026-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)80026-2)
 10. *Eysel W., Hofer H.H., Keester K.L., Hahn Th.* Crystal Chemistry and Structure of Na₂SO₄(I) and its Solid Solutions // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1985. V. 41. P. 5–11.
 11. *Bobade S.M., Gopalan P., Kulkarni A.R.* Phase Transition in Na₂SO₄: All Five Polymorphic Transformations in DSC // *Ionics*. 2009. V. 15. P. 353–355.
 12. *Rasmussen S.E., Jorgensen J.-E., Lundtoft B.* Structures and Phase Transitions of Na₂SO₄ // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. P. 42–47.
 13. *Kracek F.C., Ksanda C.J.* The Polymorphism of Sodium Sulfate: X-ray Analysis // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34. P. 1741–1744.
 14. *Mehorta B.N.* The Crystal Structure of Na₂SO₄ III // *Z. Kristallogr.* 1981. B. 155. S. 159–163.
 15. *Nord A.G.* Refinement of the Crystal Structure of Thernardite Na₂SO₄(V) // *Acta Chem. Scand.* 1973. V. 27. P. 814–822.
 16. *Ahmad M.M.* Ionic Conduction and Dielectric Relaxation in Polycrystalline Na₂SO₄ // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.10.007>
 17. *Choi B.C.* Ionic Conductivity of Na₂SO₄(I) Crystals // *Solid State Ionics*. 1992. V. 58. P. 133–138. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90020-P](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90020-P)
 18. *Choi B.C., Lockwood D.J.* Ionic Conductivity and the Phase Transitions in Na₂SO₄ // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. P. 4683–4689.
 19. *Careem M.A., Mellander B.E.* Electrical Conductivity of Na₂SO₄(I) // *Solid State Ionics*. 1985. V. 15. P. 327–330. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90136-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90136-5)
 20. *Saito Y., Kobayashi K., Maruyama T.* Phase Transition and Electrical Properties of Na₂SO₄ // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3–4. P. 393–396. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90119-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90119-3)
 21. *Diosa J., Lara D.P., Vargas R.* Origin of Dielectric Relaxations in Na₂SO₄ in the Intermediate Temperature Regime // *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. V. 74. № 7. P. 1017–1020. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.02.024>
 22. *Iqbal M.Z., Rafiuddin.* Preparation, Characterization, Electrical Conductivity and Dielectric Studies of Na₂SO₄ and V₂O₃ Composite Solid Electrolytes // *Measurement*. 2016. V. 81. P. 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.12.008>
 23. *Sujatha B., Viswanatha R., Chethana B., Nagabhushana H., Narayana Reddy C.* Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation Studies on Microwave Synthesized Na₂SO₄–NaPO₃–MoO₃ Glasses // *Ionics*. 2016. V. 24. № 4. P. 563–571. <https://doi.org/10.1007/S11581-015-1580-2>
 24. *Федоров П.П., Полховская Т.М., Соболев Б.П., Иванов-Щиц А.К., Сорокин Н.И.* Выращивание монокристалла Na₂SO₄:Nd³⁺ и исследование его электропроводности // *Кристаллография*. 1983. Т. 28. № 3. С. 598–599.
 25. *Shahi K., Prakash G.* Some Na₂SO₄-Based Fast Ion Conductors // *Solid State Ionics* 1986. V. 18. P. 544–548. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90175-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90175-X)
 26. *Gomathy S., Gopalan P., Kulkarni A.R.* Effect of Homovalent Anion Doping on the Conductivity and Phase Transitions in Na₂SO₄ // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 146. № 6. P. 6–12.
 27. *Leblanc M.D., Gundsharma U.M., Secco E.A.* Electrical Conductivity of Superionic Solid Solutions of Na₂SO₄ with M_x(XO₄)_y [M = Na, K, Rb, Cs, Gd and X=W, Mo, S, Si; x = 1, 2, 4 and y = 1, 3] // *Solid State Ionics*. 1986. V. 20. P. 61–68. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90035-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90035-4)
 28. *Secco E.A., Usha M.G.* Cation Conductivity in Mixed Sulfate-based Composition of Na₂SO₄, Ag₂SO₄, and Li₂SO₄ // *Solid State Ionics*. 1994. V. 68. P. 213–219. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90178-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90178-3)
 29. *Dharmasena G., Frech R.* The Stabilization of Phase III and Phase I in Sodium Sulfate by Aliovalent Cation Substitution // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 8929–8935.
 30. *Rao N., Schoonman J., Sorensen O.T.* Na₂SO₄-Based Solid Electrolytes for SO_x Sensors // *Solid State Ionics*. 1992. V. 57. P. 159–168. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90079-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90079-5)
 31. *Леушина А.П., Мамонтова Е.В.* Синтез, транспортные свойства твердого электролита (Na₂SO₄)_{1-x}(Ga₂(SO₄)₃)_x и легирование галлием теллурида свинца // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017. Т. 7. № 2. С. 33–42.
 32. *Пройдакова В.Ю., Воронов В.В., Пыntenков А.А., Кузнецов С.В., Зыкова М.П., Нищев К.Н., Федоров П.П.* О полиморфизме сульфата натрия // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 7. С. 916–924.

33. *Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Pynenkov A.A., Nishchev K.N.* Phase Diagram of the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 5. P. 3390–3400. <https://doi.org/10.1111/jace.16996>
34. *Цветков В.Б., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Субботин К.А., Лис Д.А., Япрынцева Д.А., Иванов В.К., Федоров П.П.* Выращивание монокристаллов $\text{Yb:Na}_2\text{SO}_4$ и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик // *Квантовая электроника*. 2019. Т. 49. № 11. С. 1008–1011. <https://doi.org/10.1070/QEL17107>
35. *Федоров П.П., Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Воронов В.В.* Фазовые равновесия в системах сульфата галлия с сульфатами лития и натрия // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 11. С. 1513–1518. <https://doi.org/10.1134/S0036023617110067>
36. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
37. *Чижев С.М.* Физико-химическое исследование двойных сульфатов натрия и редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980. 171 с.
38. *Покровский А.Н.* Синтез, структуры и свойства безводных двойных сульфатов лантанидов и элементов Ia группы: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 327 с.
39. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, 1990. 288 с.
40. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах // *Журн. неорганической химии*. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038–1040.
41. *Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Connection of the Fast Ionic Conductivity with the Maxima on the Melting Curves of the Heterovalent Solid Solutions // *Abstracts. IV Int. Conf. on Solid State Ionics (July 4–8). Grenoble. 1983.* P. 63.
42. *Fedorov P.P.* Heterovalent isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268–S291.

УДК 54–168:546.05:546.814–31

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГИДРОКСОСТАНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{CaSn}(\text{OH})_6$

© 2022 г. А. В. Логинов^{1, 2, *}, А. И. Апарнев¹, Н. Ф. Уваров^{1, 2}

¹Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской
академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: loginov@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022 г.

После доработки 26.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Методами термического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии охарактеризованы продукты термического разложения $\text{CaSn}(\text{OH})_6$. На основании результатов измерений ионной проводимости композитов $\text{CaSnO}_3\text{–SnO}_2\text{–CsNO}_2$ сделан вывод о перспективности использования станната кальция в качестве гетерогенной добавки в композиционные твердые электролиты.

Ключевые слова: нанокompозиты, диоксид олова, гидростаннаты, станнаты щелочноземельных металлов, композиционные твердые электролиты, термолиз прекурсоров

DOI: 10.31857/S0002337X22080085

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время нанокompозиты на основе диоксида олова с различными добавками привлекают большое внимание исследователей, занимающихся разработкой функциональных материалов для различного рода электрохимических устройств. Известно, что нанокompозиты обладают свойствами, отличающимися от свойств индивидуальных веществ, в частности повышенной ионной проводимостью и электрохимической активностью. К числу перспективных материалов на основе станнатов и диоксида олова относятся композиты и нанокompозиты типа $\text{MSnO}_3\text{–SnO}_2$ и $\text{M}_2\text{SnO}_4\text{–SnO}_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Cu, Mn, Fe, Co, Ni). Последние находят широкое применение в качестве компонентов для электроники [1–7], оптоэлектроники [8–10], газовых сенсоров [11–13], различных катализаторов [14–20], а также в качестве анодных материалов для Li-ионных аккумуляторов и различных устройств автономной энергетики для накопления и преобразования энергии [21–26]. Как правило, композиты станнатов металлов (M(II)) получают из прекурсоров $\text{MSn}(\text{OH})_6$, синтезируемых различными методами [27–36]. Ранее в работах [4, 22, 28] было показано, что при термолизе $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ образуются кубические наночастицы станната кальция

с узким распределением по размерам. Наряду с CaSnO_3 при термолизе наблюдается образование примесной фазы нанокристаллического диоксида олова (10–15%). Такие материалы могут быть использованы в качестве гетерогенной добавки для синтеза нанокompозитных электролитов с контролируемой морфологией. В качестве ионного проводника был взят нитрит цезия CsNO_2 – соединение, обладающее высокой проводимостью по ионам цезия [37, 38].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании свойств нанокompозитов $\text{CaSnO}_3\text{–SnO}_2$, полученных термическим разложением прекурсора $\text{CaSn}(\text{OH})_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4140-73 “ч.”, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2623-02-40897595-99, “ч. д. а.”), NH_4OH (ГОСТ 24147-80, “ос. ч.”) (все производства ОАО “Реактив”). Для приготовления одномолярных растворов солей и аммиака использовалась бидистиллированная вода, полученная с помощью системы очистки бидистиллятора БЭ-2 лабораторного.

Гидроксостаннат кальция $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ был синтезирован методом химического осаждения из

растворов $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака NH_4OH , добавляемого при постоянной скорости (2.5 мл/мин) с помощью перистальтического насоса марки ЛАБ-НП-1 при интенсивном перемешивании до pH 9.8–10. Реакцию осаждения проводили при комнатной температуре в течение 4 ч путем взаимодействия стехиометрических количеств соответствующих предшественников (атомное соотношение $\text{Sn} : \text{Ca} = 1 : 1$). Полученные свежесажженные осадки отделяли центрифугированием от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до достижения отрицательной качественной реакции на присутствие ионов Cl^- в растворе и сушили при температуре 100°C в течение 1 ч. Термическую обработку порошка проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при 300, 500 и 700°C в течение 4 ч при каждой температуре.

Микроструктуру и фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Регистрацию рентгенограмм проводили при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне 2θ от 10° до 70° . Идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF4. Средний размер зерен кристаллических фаз оценивали по уширению рефлексов на дифрактограммах с помощью формулы Шеррера

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где d — средний размер кристаллов, λ — длина волны рентгеновского излучения (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), β — ширина пика на половине высоты, θ — угол дифракционного пика, $k = 0.9$.

Термический анализ высушенных порошков проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH Jupiter 449C STA, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (TG-QMS) в потоке аргона при температурах в диапазоне 20– 700°C при скорости нагрева 10 К/мин.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–30 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм. С помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) Oxford Instruments X-max проведено ЭДС-исследование образцов. Оптимизация аналитических измерений была проведена в рамках описанного ранее подхода [39]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей графитовой липкой ленты. Морфология образцов

исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [40].

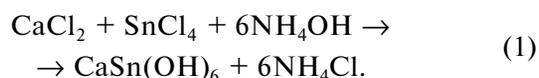
Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) рассчитывали по методу БЭТ. Удельную поверхность пор, оставшихся после заполнения адсорбатом микропор и объем микропор рассчитывали сравнительным t -методом де-Бура (de Boor) и Липпенса (Lippen), статистическую толщину адсорбционной пленки рассчитывали по уравнению де-Бура. Метод основан на сопоставлении приращений величин адсорбции на исследуемой изотерме адсорбции и стандартной изотерме адсорбции, полученной на хорошо охарактеризованных непористых материалах. В области полимолекулярной адсорбции после заполнения микропор и других специфических центров эти приращения адсорбции пропорциональны поверхности вне зависимости от ее детальной химической природы. Подробнее метод описан в [41, 42].

Инфракрасные спектры записывали на ИК-спектрометре Carry 660 (Agilent Technologies) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения PIKE Technologies GladiATR (алмазный кристалл) в диапазоне $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr.

Ионную проводимость измеряли на таблетированных образцах с серебряными электродами по двухэлектродной схеме в вакууме (5×10^{-2} мм рт. ст.) в интервале температур от 40 до 200°C на переменном токе с помощью измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц–1 МГц. Значения проводимости рассчитывали исходя из геометрических параметров таблетки и значений ее объемного сопротивления, определенных методом комплексного импеданса с помощью анализа годографов импеданса $Z'' = f(Z')$ в программе Origin 6.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, в результате химического осаждения образуется гексагидроксостаннат кальция $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ со структурой буртита (пр. гр. $Pn3m$), аналогичной структуре шенфлисита с кубической элементарной ячейкой. Дифрактограмма образца приведена на рис. 1. Значение параметра решетки, определенное методом Ритвелда с помощью программы Toras v. 4.2, составляет 0.814633 ± 0.00016 нм, что хорошо согласуется с литературными данными: $a = 0.8128$ [9] и $a = 0.8135$ нм [43, 44] (файлы PDF4 № 09–0030). Процесс образования смешанного гидроксида описывается уравнением реакции



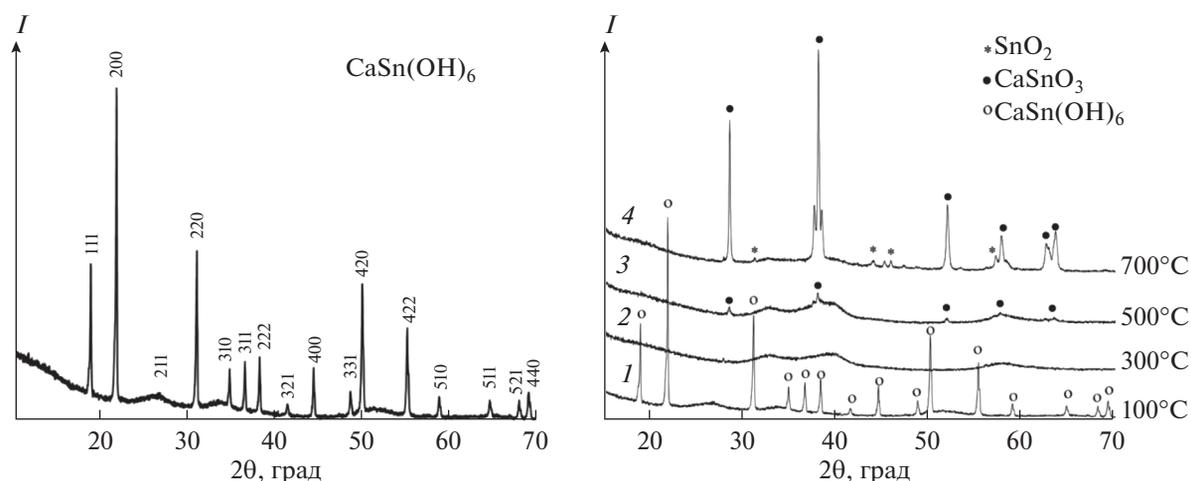


Рис. 1. Диффрактограммы CaSn(OH)_6 (1) и продуктов термолитиза, полученных при температурах 300 (2), 500 (3) и 700°C (4).

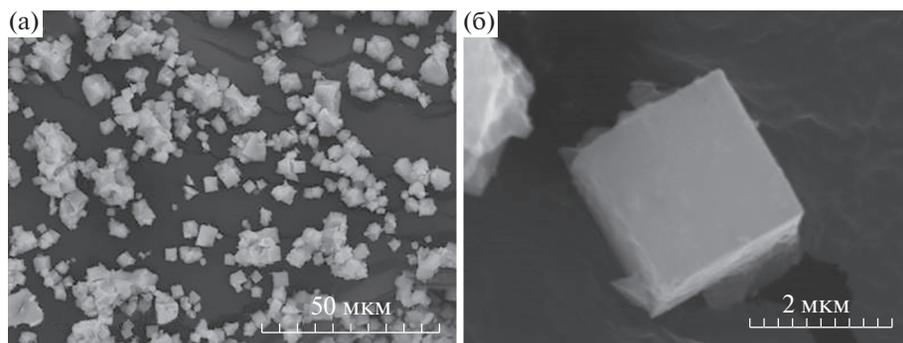
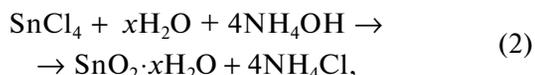


Рис. 2. СЭМ-изображения свежеосажденного CaSn(OH)_6 (а) и отдельной частицы (б).

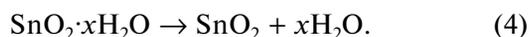
По данным электронной микроскопии (рис. 2), свежеосажденные образцы CaSn(OH)_6 состоят из кубических частиц размерами 1–5 мкм, сросшихся в агрегаты размером до 20 мкм. По результатам химического микроанализа, проведенного методом ЭДС, атомное отношение $\text{Ca} : \text{Sn} : \text{O}$ лежит в пределах $(10 \pm 1) : (12 \pm 2) : (65 \pm 3)$, т.е. близко к стехиометрическому соотношению для CaSn(OH)_6 . Незначительный избыток олова (не более 10%) можно объяснить параллельно протекающей реакцией гидролиза хлорида олова в присутствии гидроксида аммония



в результате которой в образце образуется смесь гидратных форм диоксида олова.

В результате термической обработки образца при 300°C происходит дегидратация CaSn(OH)_6 . Данные термического анализа свежеосажденного образца CaSn(OH)_6 свидетельствуют о протекании последовательных процессов, сопровождаю-

щихся изменениями массы, структуры и фазового состава, что согласуется с результатами РФА. При температурах 150–380°C наблюдается потеря массы (~20.7%), сопровождающаяся эндотермическим эффектом, обусловленным дегидратацией образца (рис. 3) в соответствии с уравнениями реакций



По данным РФА, образец, полученный в результате термической обработки при 300–500°C в течение 4 ч, представляет собой рентгеноаморфный продукт (рис. 1, кривые 2, 3).

По данным СЭМ продукт дегидратации представляет собой псевдоморфозу, сохраняющую форму исходных частиц и состоящую из сросшихся наночастиц аморфной фазы. При дальнейшей термической обработке (выше 500°C) образца наблюдается переход аморфной фазы в смесь кристаллических фаз станната кальция CaSnO_3 и диоксида олова SnO_2 , что подтверждается резуль-

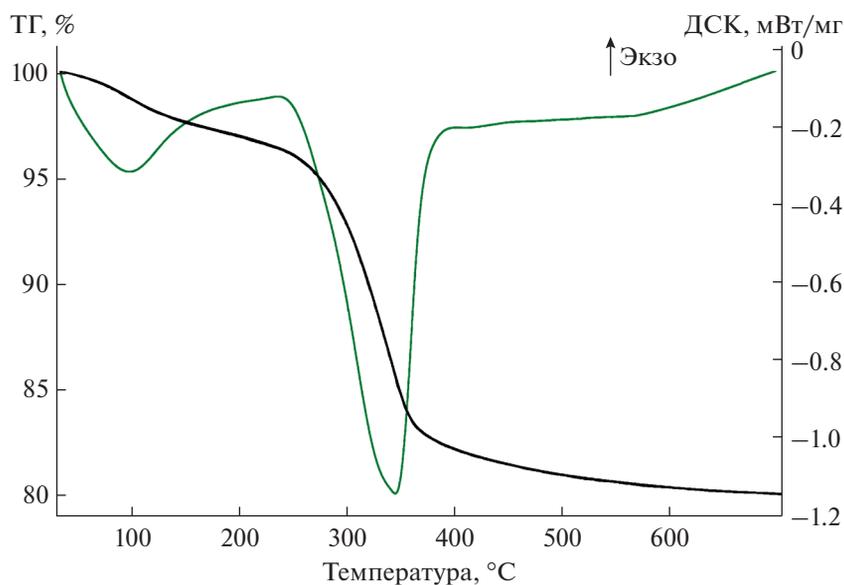


Рис. 3. Данные термического анализа образца $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, полученного осаждением.

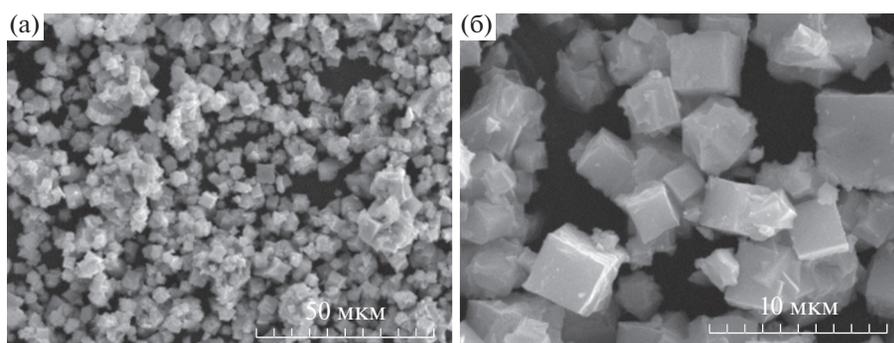


Рис. 4. СЭМ-изображения продукта термоллиза после прогрева при 700°C .

татами РФА (рис. 1, кривая 4). Кристаллический CaSnO_3 обладает структурой типа ильменита с ромбической структурой (пр. гр. $P2_12_12_1$) и характеризуется малыми размерами областей когерентного рассеяния (от 20 до 80 нм). На дифрактограмме также наблюдаются уширенные пики примесной фазы нанокристаллического диоксида олова – продукта термоллиза фазы $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, осажженной с $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ из исходного раствора.

По данным СЭМ, после прогрева при 700°C псевдоморфоза сохраняется (рис. 4), форма и размер частиц не изменяются. При этом большие кубические агрегаты состоят из малых слабо агрегированных частиц CaSnO_3 , на поверхности которых находятся частицы диоксида олова.

Текстурные характеристики образцов были исследованы с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе газовой сорбции. В табл. 1 приведены результаты исследу-

ований текстурных свойств полученных образцов, прокаленных при различных температурах в течение 4 ч. Видно, что псевдоморфоза, образующаяся при термоллизе $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, характеризуется высокими значениями удельной поверхности и наличием мезопор с размерами около 3 нм. С ростом температуры термообработки удельная поверхность монотонно уменьшается, а размеры пор возрастают.

Уменьшение удельной поверхности композиций при термообработке связано с ростом размера зерен. Размер кристаллитов L можно оценить по известным значениям удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ с помощью упрощенного выражения, полученного для сферических или кубических частиц:

$$L \approx \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}},$$

Таблица 1. Удельная поверхность и размеры пор образцов в зависимости от температуры обработки

$t, ^\circ\text{C}$	100	300	500	700
Фазовый состав	$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	Аморфный	Аморфный	$\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2$
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	67	90	43	35
Размер пор, нм	2.5	2.8	3.2	5.0

где ρ – плотность вещества (для CaSnO_3 $\rho = 7.28 \text{ г/см}^3$). Оценка показывает, что при увеличении температуры выше 500°C размер частиц CaSnO_3 , увеличивается от 20 до 80 нм, что близко к аналогичным значениям, оцененным по уширению дифракционных пиков.

Анализ ИК-спектров синтезированных соединений позволяет подтвердить их состав и некоторые особенности строения. Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов гидроксиданата кальция (рис. 5, кривая 1) и станната кальция (рис. 5, кривая 2) согласуются с полученными ранее [13, 15, 45], при этом отнесение характеристических полос в спектрах проводили на основе данных [46, 47].

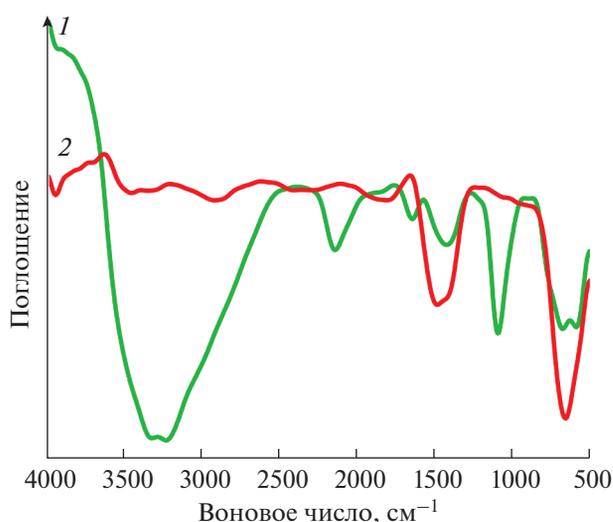
На наличие гидроксильных групп в составе прекурсора указывает сильная полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ с максимумами при 3331 и 3231 см^{-1} , которые свидетельствуют о неравноценности гидроксильных групп в структуре соединения $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, также в спектре регистрируются полосы деформационных колебаний $\delta(\text{OH})$, проявляющиеся в виде острой сильной полосы с максимумом при 1094 см^{-1} [15]. На наличие адсорбционной воды указывают слабая полоса ножничного деформационного колебания $\delta_s(\text{OH})$ воды при 1634 см^{-1} [43, 44], а также уширение полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в области $3500\text{--}3250 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре CaSnO_3 , полученного при выдерживании $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ при температуре 700°C , не регистрируются полосы валентных $\nu(\text{OH})$ и деформационных $\delta(\text{OH})$ колебаний гидроксильных групп. Наличие широкой полосы в области $3500\text{--}3250 \text{ см}^{-1}$ соответствует антисимметричным $\nu_{as}(\text{OH})$ и симметричным $\nu_s(\text{OH})$ валентным колебаниям адсорбированной на поверхности наночастиц станната кальция воды, в области $1600\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ также сохраняются полосы ножничного деформационного колебания $\delta_s(\text{OH})$ воды.

В области более длинных волн $900\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, характерных для связей металл–кислород, в ИК-спектре CaSnO_3 наблюдается сильная полоса при 643 см^{-1} , относящаяся к симметричным валентным колебаниям связи $\text{Sn}\text{--}\text{O}$, а также сильная полоса симметричных колебаний октаэдров SnO_6 с максимумом при 501 см^{-1} [9, 48–50]. Валентным колебаниям $\text{Sn}\text{--}\text{O}$ в спектре прекурсора соответ-

ствует сильная полоса с максимумом при 685 см^{-1} и плечом при 670 см^{-1} , что также указывает на различную прочность рассматриваемых связей [13, 44, 48–50].

Композит, полученный при 700°C , был использован в качестве гетерогенной добавки для получения композиционных твердых электролитов на основе ионных солей. Наноконпозитные твердые электролиты были получены путем смешения порошков $\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2$ с солью цезия в соотношении $50 : 50$ мол. % с последующей термообработкой при температуре 350°C в течение 2 ч. На рис. 6 представлены температурные зависимости проводимости чистого нитрита цезия и наноконпозита $0.50\text{CsNO}_2\text{--}0.50(\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2)$. Видно, что добавка $\text{CaSnO}_3\text{--SnO}_2$ приводит к существенно, более чем на порядок величины, увеличению проводимости. При этом на годографах импеданса в области низких частот наблюдается вклад электродной поляризации, что указывает на ионный характер проводимости композита. Проводимость композита $\text{CsNO}_2\text{--CaSnO}_3\text{--SnO}_2$ описывается уравнением Аррениуса $\sigma = (A/T)\exp(-E_a/kT)$ и изменяется в пределах от $4 \times 10^{-6} \text{ См/см}$ при 97°C до $1.3 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 350°C . Из анализа экспериментальных данных определены параметры

**Рис. 5.** ИК-спектры поглощения $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ (1), CaSnO_3 (2).

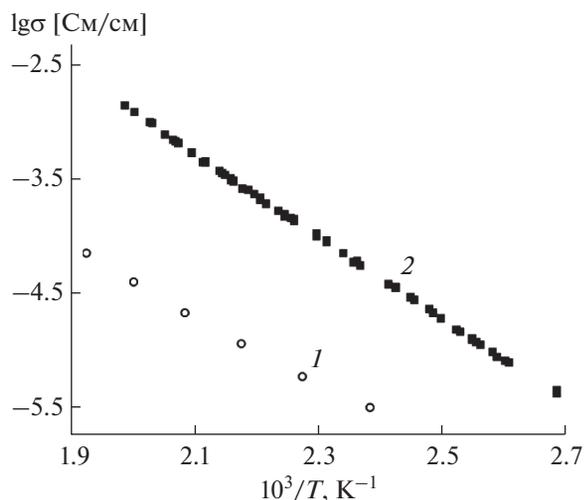


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости чистого CsNO_2 (1) и композита $0.50\text{CsNO}_2-0.50(\text{CaSnO}_3-\text{SnO}_2)$ (2).

аррениусовой зависимости проводимости: энергия активации $E_a = 0.77 \pm 0.02$ эВ и предэкспоненциальный множитель $\lg A [\text{Cm K/cm}] = 7.49 \pm 0.04$. Увеличение проводимости обусловлено дополнительным вкладом межфазных границ $\text{CsNO}_2/\text{оксид}$ в общую проводимость ионной соли. Этот эффект наблюдался ранее во многих композиционных электролитах типа ионная соль—оксид [51]. Полученные композиционные твердые электролиты обладают относительно высокой ионной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что при осаждении гидроксидов олова(IV) и кальция из солянокислых растворов образуется гидроксо-стнат кальция $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ в виде хорошо ограниченных кубических кристаллов. Установлено, что в результате термолиза $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ в температурном диапазоне $300-700^\circ\text{C}$ образуются нанокompозиты $\text{CaSnO}_3-\text{SnO}_2$, состоящие из наночастиц размером $20-80$ нм, объединенных в псевдоморфозу исходного соединения.

Полученные функциональные материалы на основе продуктов термолиза $\text{CaSnO}_3-\text{SnO}_2$ перспективны для использования в качестве гетерогенных добавок в композиционные твердые электролиты.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (проект FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lei B., Li B., Zhang H., Li W. Preparation and Luminescence Properties of $\text{CaSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor Emitting in the Reddish Orange Region // *Opt. Mater.* 2007. T. 29. № 11. P. 1491–1494.
2. Gaudona M., Saleka G., Kande M., Androna I., Frayreth C., Duranda E., Penina N., Duttinea M., Wattiaux A., Jubera V. $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ hydroxides, CaSnO_3 Oxides and CaSnF_6 Fluorides: Synthesis and Structural Filiation. Cationic Environment Impact on Pr^{3+} Doped Compounds Luminescence // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 265. P. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.017>
3. Liu T., Ma X., Yang L., Li H., Li H., Lee S.W., Wang Y. Highly Enhanced Photocatalytic Activity of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ through Tuning $\text{CaSn}(\text{OH})_6/\text{SnO}_2$ Heterostructural Interaction and Optimizing Fe^{3+} Doping Concentration // *Appl. Catal., B: Environ.* 2017. V. 217. P. 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.080>
4. Wang W., Bi J., Wu L., Li Z., Fu X. Hydrothermal Synthesis and Catalytic Performances of a New Photocatalyst CaSnO_3 with Microcube Morphology // *Scr. Mater.* 2009. V. 60. № 3. P. 186–189. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.10.001>
5. Dong L., Su Y., Qiao Y., Li R., Xu J., Chen Y., Ma H. Structure Regulation of Boron-Doped Calcium Hydroxystannate and Its Enhancement on Flame Retardancy and Mechanical Properties of PVC // *Polym. Adv. Technol.* 2021. V. 32. № 4. P. 1831–1843.
6. Zhang C., Lu R., Liu C., Yuan L., Wang J., Zhao Y., Yu C. High Yield Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide from Water Using Electrospun CaSnO_3 @Carbon Fiber Membrane Catalysts with Abundant Oxygen Vacancy // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 26. P. 2100099–2100099.
7. Park S.Y., Abroshan H., Shi X., Jung H.S., Siahrostami S., Zheng X. CaSnO_3 : An Electrocatalyst for Two-Electron Water Oxidation Reaction to Form H_2O_2 // *ACS Energy Lett.* 2019. V. 4. № 1. P. 352–357. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02303>
8. Ochoa-Munoz Y.H., Rodriguez-Paez J.E., Mejia de Gutierrez R. Structural and Optical Study of Perovskite Nanoparticles MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Ca}$) Obtained by a Wet Chemical Route // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 266. P. 124557. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124557>
9. Zhang W., Tang J., Ye J. Structural, Photocatalytic, and Photophysical Properties of Perovskite MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) Photocatalysts // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. № 7. P. 1859–1871. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0259>
10. Zhu K., Lv H., Wang Y., Pan Z. Synthesis and Luminescent Property of Sm^{3+} Doped and ($\text{Sm}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$) co-Doped Calcium Stannate Phosphors via Co-precipitation and Sintering // *Opt. Mater.* 2021. V. 120. 111456. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111456>
11. Marikutsa A., Romyantseva M., Baranchikov A., Gaskov A. Nanocrystalline BaSnO_3 as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO_2 // *Materials.* 2015. V. 8. P. 6437–6454. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>

12. *Cheng H., Lu Z.* Synthesis and Gas-Sensing Properties of CaSnO_3 Microcubes // *Solid State Sci.* 2008. V. 10. № 8. P. 1042–1048.
13. *Dong L., Su Y., Wang C., Qiao Y., Chen Y., Ma H.* Synthesis of Micro- to Nano-Scale Perovskite Calcium Hydroxytinate and Its Performance as a Flame Retardant in Epoxy Resin // *Chem. J. Chin. Univ.* 2021. V. 42. № 3. P. 937–945.
<https://doi.org/10.7503/cjcu20200470>
14. *Meng S., Li D., Sun M., Li W., Wang J., Chen J., Fu X., Xiao G.* Sonochemical Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of a Novel Cube-Shaped $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. № 11. P. 972–975.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.02.026>
15. *Sandesh S., Kristachar P.K.R., Manjunathan P., Halgeri A.B., Shanbhag G.V.* Synthesis of Biodiesel and Acetins by transesterification Reactions using Novel $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ Heterogeneous Base Catalyst // *Appl. Catal., A: General.* 2016. V. 523. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.006>
16. *Gomez-Solis C., Oliva J., Diaz-Torres L.A., Bernal-Alvarado J., Reyes-Zamudio V., Abidov A., Torres-Martinez L.M.* Efficient Photocatalytic Activity of MSnO_3 (M: Ca, Ba, Sr) Stannates for Photoreduction of 4-Nitrophenol and Hydrogen Production under UV Light Irradiation // *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2019. V. 371. P. 365–373.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.039>
17. *Inagaki M., Kuroishi T., Yamashita Y., Urata M.* Syntheses of $\text{MSn}(\text{OH})_6$ by Coprecipitation and of MSnO_3 by Thermal Decomposition (M = Mg, Co, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985. V. 527. P. 193–202.
18. *Baeissa E.S.* Novel Pd/ $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ Nanocomposite Prepared by Modified Sonochemical Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye // *J. Alloys Compd.* V. 590. P. 303–308.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.131>
19. *Huang D., Fu X., Long J., Jiang X., Chang L., Meng S., Chen S.* Hydrothermal synthesis of $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (M = Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn) and Their Photocatalytic Activity for the Destruction of Gaseous Benzene // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 269. P. 168–179.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.133>
20. *Honorio L.M.C., Santos M.V.B., Da Silva Filho E.C., Osajima J.A., Maia A.S., Santos I.M.G.* Alkaline Earth Stannates Applied in Photocatalysis: Prospection and Review of Literature // *Ceramica.* 2018. V. 64. № 372. P. 559–569.
<https://doi.org/10.1590/0366-69132018643722480>
21. *Dai Q., Gu C., Xu Y., Zhang Y., Hong Y., Woo Joo S., Huang J.* Self-Sacrificing Template Method to Controllable Synthesize Hollow SnO_2 @C Nanoboxes for Lithium-Ion Battery Anode // *J. Electroanal. Chem.* 2021. V. 898. P. 115653.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115653>
22. *Jena H., Kutty K.V.G., Kutty T.R.N.* Ionic Transport and Structural Investigations on $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (M = Ba, Ca, Mg, Co, Zn, Fe, Mn) Hydroxide Perovskites Synthesized by Wet Sonochemical Methods // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 88. № 1. P. 167–179.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.07.003>
23. *Kim H.S., Park S.S., Kang S.H., Sung Y.E.* Effect of Particle Shape on the Electrochemical Properties of CaSnO_3 as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2014. V. 44. № 7. P. 789–796.
<https://doi.org/10.1007/s10800-014-0698-7>
24. *Зима Т.М., Малыгин И.В.* Гидротермальный синтез и исследование наноструктурированного диоксида олова, легированного кобальтом // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 3. С. 290–297.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19020155>
25. *Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F.* Study of Thermal Decomposition of Hexahydroxostannates(IV) $\text{MSn}(\text{OH})_6$, (M = Mg, Sr, Ca) // *Mater. Today.* 2020. V. 25. № 3. P. 477–479.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.242>
26. *Kumar A., Khan B., Singh G., Dixit A., Kumar U., Singh M.K.* Structural, Microstructure, Optical, and Electrical Properties of Ti-Doped CaSnO_3 Prepared by Sol-Gel Chemical Route // *Phys. Scr.* 2020. V. 95. № 10. P. 105807.
27. *Aparnev A.I., Afonina L.I., Loginov A.V., Uvarov N.F.* Synthesis of Nanocomposite Materials Based on Cobalt-Doped Tin Oxide and Study of Their Physicochemical Properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. № 2. P. 212–215.
28. *Lu Z., Liu J., Tang Y., Li Y.* Hydrothermal Synthesis of CaSnO_3 Cubes // *Inorg. Chem. Commun.* 2004. V. 7. № 6. P. 731–733.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.03.030>
29. *Rashad M.M., El-Shall H.* Effect of Synthesis Conditions on the Preparation of MgSnO_3 Powder via coprecipitation Method // *Powder Technol.* 2008. V. 183. P. 161–168.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.019>
30. *Yong Z.J., General A.* Sonochemical Approach to Rapid Synthesis of 1D Single-crystalline $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (M = Ba, Ca, Sr) Nanostructures // *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 295–297. P. 1554–1559.
31. *Kramer J.W., Isaacs S.A., Manivannan V.* Microwave-assisted Metathesis Synthesis of Schoenfliesite-Type $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (M = Mg, Ca, Zn, and Sr) Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. № 13. P. 3387–3392.
32. *Kramer J.W., Kelly B., Manivannan V.* Synthesis of $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (where M = Mg, Ca, Zn, Mn, or Cu) Materials at Room Temperature // *Cent. Eur. J. Chem.* 2010. V. 8. № 1. P. 65–69.
33. *Strunz H., Contag B.* Hexahydroxostannates Fe, Mn, Co, Mg, $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ and their Crystal structures // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1960. № 13. P. 601–603.
34. *Stanulis A., Sakirzanovas S., Van Bael M., Kareiva A.* Sol-gel (Combustion) Synthesis and Characterization of Different Alkaline Earth Metal (Ca, Sr, Ba) Stannates // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 64. P. 643–652.
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2896-2>
35. *Hu X., Lv G., Jia Z., Jiang J., Xiao T., Yuan M., Tang Y.* A General Sonochemical Approach to Rapid Synthesis of 1D Single-Crystalline $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (M = Ba, Ca, Sr) Nanostructures // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 21. P. 9008–9013.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.088>
36. *Логинов А.В., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф.* Синтез нанокompозитов $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ методом термическо-

- го разложения прекурсора // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 437–441.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040091>
37. *Mateyshina Yu.G., Iskakova A.A., Ulihin A.S., Uvarov N.F.* Transport Properties of Cesium Nitrite // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. № 7. P. 615–618.
38. *Mateyshina Yu., Uvarov N.* Ionic Conductivity of Alkali Nitrites // *Solid State Ionics.* 2017. V. 302. P. 77–82.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.023>
39. *Kachala V.V., Khemchyan L.L., Kashin A.S., Orlov N.V., Grachev A.A., Zalesskiy S.S., Ananikov V.P.* Target-Oriented Analysis of Gaseous, Liquid, and Solid Chemical Systems with mass Spectrometry, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, and Electron Microscopy // *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 7. P. 648–685.
40. *Kashin A.S., Ananikov V.P.* A SEM Study of Nanosized Metal Films and Metal Nanoparticles Obtained by Magnetron Sputtering // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2011. V. 60. P. 2602–2607.
41. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.* Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Netherlands: Springer, 2006. P. 339.
42. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
43. *Faust G.T., Schaller W.T.* Schoenfliesite, $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ // *Z. Kristallogr.* 1971. V. 134. P. 116–141.
44. *Strunz H., Contag B.* Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg, $\text{Ca}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ und deren Kristallstruktur // *Acta Crystallogr.* 1960. V. 13. № 8. P. 601–603.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X60001436>
45. *Socrates G.* Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents // *Tables and Charts.* Wiley, 2001.
46. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1997. P. 479.
47. *Moshtaghia S., Ghanbarib D., Salavati-Niasaria M.* Characterization of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ and CaSnO_3 Nanostructures Synthesized by a New Precursor // *J. Nanostruct.* 2015. № 5. P. 169–174.
48. *Zheng H.L., Zhang Z.C., Zhou J.G., Yang S.S., Zhao J.* Vibrational Spectra of CaGa_2O_4 , Ca_2GeO_4 , CaIn_2O_4 and CaSnO_3 Prepared by Electrospinning // *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 2012. V. 108. P. 465–473.
<https://doi.org/10.1007/s00339-012-6916-4>
49. *Maul J., Erba A., Santos I.M.G., Sambrano J.R., Dovesi R.* In Silico Infrared and Raman Spectroscopy under Pressure: The case of CaSnO_3 Perovskite // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. P. 014505.
<https://doi.org/10.1063/1.4905143>
50. *Zheng H.L., Reaney I.M., Csete de Györgyfalva G.D.C., Ubic J.R., Yarwood M.P., Seabra V.M. Ferreira:* Raman Spectroscopy of CaTiO_3 -Based Perovskite Solid Solutions // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19. № 2. P. 488–495.
51. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2008. 254 с.

УДК 544.6.018.2546.72546.185546.34

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СОСТАВА $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

© 2022 г. С. А. Новикова¹, А. Б. Ильин¹, Д. Ю. Грызлов², Т. Л. Кулова², А. Б. Ярославцев¹, *¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

С помощью метода Печини синтезированы композиты на основе LiFePO_4 со структурой оливина с углеродным покрытием. Полученные материалы аттестованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Оптимизирован процесс термической обработки прекурсора LiFePO_4 . В результате получен LiFePO_4 со структурой оливина с размером первичных частиц ~30 нм. Добавление к композиту 0.2 мас. % серебра приводит к получению катодного материала с улучшенными электрохимическими характеристиками. Полученный материал характеризуется значениями разрядной емкости 165, 85 и 53 мАч/г при плотности тока циклирования 20 (С/8), 1600 (10С) и 3200 (20С) мА/г.

Ключевые слова: LiFePO_4 , оливин, катодный материал, литий-ионный аккумулятор**DOI:** 10.31857/S0002337X22070119

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве портативных источников энергии. LiFePO_4 со структурой оливина является перспективным катодным материалом для ЛИА благодаря высокой теоретической емкости (170 мАч/г), низкой себестоимости, безопасности и практически постоянному рабочему потенциалу (3.5 В) [1]. Однако низкая электропроводность LiFePO_4 существенно ограничивает его широкое применение. Электронная проводимость этого материала при комнатной температуре имеет порядок 10^{-9} См/см, а коэффициент диффузии ионов лития составляет $\sim 10^{-14}$ – 10^{-16} см²/с [2–4].

Среди используемых способов модификации катодных материалов на основе LiFePO_4 , позволяющих преодолевать ограничения, связанные с их низкой электропроводностью, следует отметить получение наноматериалов [5–10], замещение части ионов лития [11, 12], железа [7, 13–17] или фосфора [12, 13], а также формирование композиционных материалов [18–29], в первую очередь посредством нанесения проводящих углеродных покрытий [25]. В результате уменьшения размера частиц увеличивается площадь поверх-

ности материала, что улучшает контакт с электролитом и вызывает понижение длины диффузионного пути катионов лития в частице. Процессы переноса в межзеренном пространстве обычно протекают существенно быстрее [30, 31]. Помимо увеличения электропроводности, формирующееся углеродное покрытие препятствует спеканию частиц LiFePO_4 при отжиге и способствует получению более мелкодисперсного материала. Дополнительное повышение электропроводности покрытия может быть достигнуто за счет внедрения в него наночастиц металлов [21, 32, 33].

В качестве электропроводящих добавок используются такие полимеры, как полианилин (PANI), полипиррол (PPy) или поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) [18, 22, 34–37], а также различные формы углерода (аморфный углерод, графит, графен, углеродные нанотрубки) [20, 24, 27, 38–41]. Преимуществом углеродных добавок являются также низкая стоимость и доступность. Источниками углерода могут быть углеводы [42, 43], карбоновые кислоты [44, 45], поливиниловый спирт [23, 46], углеводороды [46], поливинилиденфторид [21, 23, 47], полианилин [48–50] и другие полимеры [51–53]. Покрытие углеродом частиц активного материала в большинстве случаев осуществляется за счет добавления источни-

ка углерода к катодному материалу с последующим термическим разложением в инертной среде [23, 42, 54]. Кроме того, возможно получение композитов с углеродом при использовании реагентов, которые одновременно являются источником щелочного и/или переходного металла и углерода [55–57].

В данной работе предложен подход к получению композитов $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$, основанный на использовании метода Печини [58]. Цитратные комплексы железа и лития в процессе синтеза вступают в реакцию поликонденсации с этиленгликолем, используемым в качестве растворителя, с образованием полимерной матрицы, которая служит источником для получения углеродного покрытия на фосфате лития-железа со структурой оливина. Это позволяет получать частицы LiFePO_4 нанометрового размера за счет образования полимерной матрицы, препятствующей их росту при отжиге [25]. Добавление к полученному с помощью данной методики композиту LiFePO_4/C наночастиц серебра позволило получить катодный материал для ЛИА с улучшенными электрохимическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В смеси 10 мл этиленгликоля и 20 мл дистиллированной воды растворялись стехиометрические количества $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10 ммоль), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (10 ммоль), LiNO_3 (10 ммоль) и лимонной кислоты (40 ммоль). После растворения реагентов раствор помещался в печь (2 ч, 350°C). Полученный прекурсор гомогенизировали в планетарной мельнице, сушили от этанола и отжигали в атмосфере аргона в течение 5 ч при температурах $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Шифр образцов: образец, обожженный в течение 5 ч при 400°C – $\text{LiFePO}_4/\text{C}\text{-}400$, при 600°C – $\text{LiFePO}_4/\text{C}\text{-}600$; в течение 5 ч при 400°C , а затем 1 ч при 600°C – $\text{LiFePO}_4/\text{C}\text{-}400\text{-}600$.

Материалы, содержащие наночастицы серебра, состава $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ получали аналогичным способом путем добавления AgNO_3 (0.2% от массы LiFePO_4) к раствору исходных реагентов.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществлялся с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200, на излучении CuK_α . Для обработки спектров использовался пакет программ Rigaku Application Data Processing. Обработка рентгенограмм проводилась в программе FullProf Suite (WinPlotr), уточнение параметров кристаллической решетки – с помощью дистрибутива Checkcell.

Размер частиц (L) полученных веществ рассчитывали на основании уширения линий рентгенограмм по формуле Дебая–Шеррера

$$L = \lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – дифракционный угол, β – квадратный корень из разности квадратов полуширин дифракционных линий образца и стандарта. В качестве последнего использовали LaB_6 .

Термогравиметрический анализ проводили на термовесах Netzsch TG 209 в платиновых тиглях на воздухе с последующим анализом состава газовой фазы с помощью масс-спектрометра Aeolos QMS 403C. Температурный интервал $25\text{--}800^\circ\text{C}$, скорость нагрева 10 К/мин, навески 20–30 мг.

Эксперименты по спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проводились на спектрометре DXRxi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific). Лазер 532 нм был сфокусирован на поверхности порошков при помощи линзы микроскопа с пятидесятикратным увеличением (диаметр луча ~ 1 мкм). Мощность лазера была установлена в диапазоне 0.2–0.6 мВт на поверхности образцов, чтобы избежать теплового разрушения катодных материалов. Для каждого образца было сделано 50 накоплений, каждое накопление в течение 0.5 с.

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss NVision 40, ускоряющее напряжение 1–2 кВ.

Исследование электрохимических характеристик композитов с углеродом и/или полианилином проводили в трехэлектродных герметичных электрохимических ячейках с литиевым вспомогательным и литиевым электродом сравнения. Рабочие электроды изготовлены по стандартной намазной технологии. В качестве токоотвода использовали сетку из нержавеющей стали. Активная масса была приготовлена смешением порошка нанокompозита, сажи (Timcal) и поливинилиденфторида (Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидиноне (Aldrich). Количество активного вещества на электроде составляло около $10\text{--}15$ мг/см². Электроды прессовали под давлением 100 МПа с последующей сушкой под вакуумом при температуре 120°C . Сборку электрохимических ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. В качестве электролита использовали 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат + диэтилкарбонат + диметилкарбонат (1 : 1 : 1) (все компоненты электролита имели квалификацию extra dry, Aldrich). Содержание воды в электролите не превышало 20 м.д. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен толщиной 25 мкм (НПО “Уфим”). Тестирование проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока 20–3200 мА/г при комнатной температуре. Значение емкости рассчитывали на содержание активного катодного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и морфология. По данным РФА, полученный после выдерживания прекурсора при 350°C образец является рентгеноаморфным. При повышении температуры отжига до 400°C и выше происходит формирование орторомбической модификации LiFePO_4 со структурой оливина (рис. 1). Параметры элементарной ячейки образцов, полученных при различных режимах термической обработки, приведены в табл. 1. В целом они близки друг к другу в пределах точности измерения. Можно отметить лишь некоторый рост параметра a при увеличении конечной температуры отжига до 600°C, что может быть связано с укрупнением частиц или с изменением степени окисления железа.

По данным электронной микроскопии, средний размер частиц материала LiFePO_4/C -400 составляет ~30 нм (рис. 2а, 2б), что коррелирует со значением ОКР ~25 нм (табл. 1), рассчитанным из данных рентгеновской дифракции. Это позволяет заключить, что агрегации первичных частиц не происходит и материал характеризуется высокой дисперсностью. Увеличение температуры конечного отжига до 600°C приводит к получению более крупнодисперсного материала LFP/C -600, характеризующегося средним размером частиц ~150 нм по данным СЭМ (рис. 2в, 2г) и размером ОКР ~50 нм (табл. 1). При оптимизации процесса синтеза и термической обработки прекурсора был подобран ступенчатый режим отжига, позволяющий получать хорошо закристаллизованный LiFePO_4 с сохранением размера первичных частиц ~30 нм по данным РФА (рис. 2д, 2е, табл. 1).

Характерные кривые потери массы при нагревании LiFePO_4/C приведены на рис. 3. При нагревании LiFePO_4/C на воздухе при температуре выше 50°C на термогравиметрической кривой наблюдается потеря массы, которая сопровождается выделением воды ($m/z = 18$), сорбированной на поверхности. При температурах выше 250°C, по данным масс-спектрометрии, начинает выделяться CO_2 ($m/z = 44$), что сопровождается увеличением массы. Это свидетельствует о том, что значительная часть выделяющегося CO_2 сорбируется на поверхности LiFePO_4 [21, 33]. Выделение

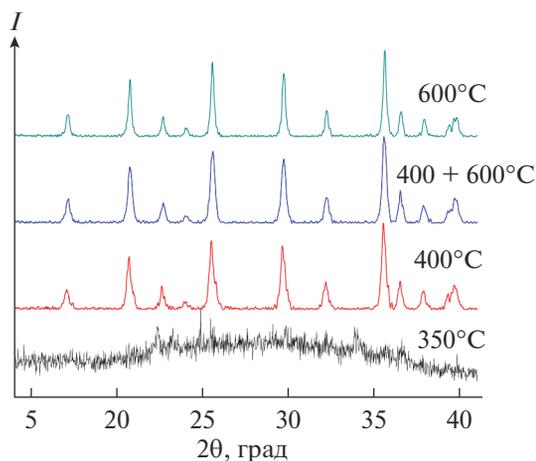


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм прекурсора и LiFePO_4/C , полученных при различных режимах отжига.

CO_2 имеет несколько максимумов. Наибольшая интенсивность соответствует температурному интервалу 300–450°C. При температурах выше 350–400°C масса начинает уменьшаться. В интервале 450–520°C вновь наблюдается набор массы, обусловленный окислением LiFePO_4 . Согласно данным РФА, при нагревании LiFePO_4 , синтезированного золь–гель–методом, выше 500°C происходит окисление двухвалентного железа, которое сопровождается образованием Fe_2O_3 и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [59].

Также зафиксировано дополнительное выделение CO_2 при 520–560°C. Можно предположить, что это обусловлено удалением остатков углерода при срастании частиц или при его окислении. Интересно, что для материалов, подвергавшихся термообработке при 600°C, интегральная интенсивность пиков, соответствующих выделению CO_2 при более высоких температурах, растет. Это может свидетельствовать о том, что часть углеродного покрытия при высокотемпературном отжиге в инертной атмосфере локализуется на границах раздела первичных частиц в агрегатах и становится труднодоступной для окисления.

В газообразных продуктах отжига на воздухе для всех исследованных образцов LiFePO_4/C помимо CO_2 наблюдается выделение воды при температуре 300–500°C. Полученные данные свиде-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для материалов, полученных с использованием различных режимов отжига

Материал	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	ОКР, нм
LiFePO_4/C -400	10.317(6)	6.005(3)	4.688(3)	290.4(5)	25
LiFePO_4/C -600	10.330(3)	6.004(2)	4.692(1)	291.0(4)	50
LiFePO_4/C -400-600	10.331(6)	6.003(3)	4.692(3)	291.0(4)	30

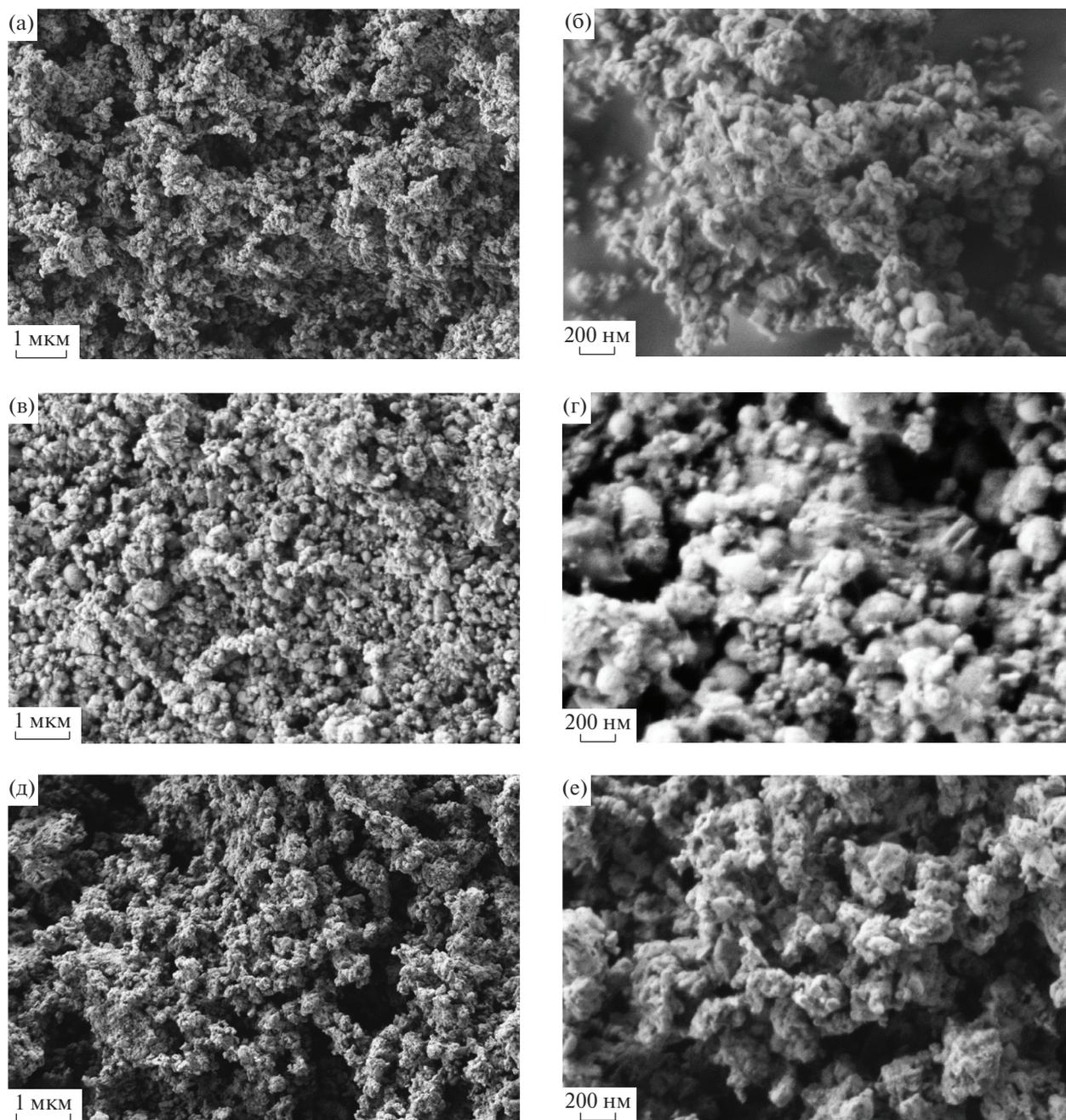


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов LiFePO_4/C -400 (а, б), LiFePO_4/C -600 (в, г) и LiFePO_4/C -400-600 (д, е).

тельствуют о незавершенности процессов пиролиза при 600°C . Согласно данным [23], пиролиз различных органических соединений полностью не завершается и при 800°C , однако при этой температуре происходит увеличение размера первичных частиц, что оказывает негативное влияние на электрохимическую емкость. Поэтому температура синтеза исследуемых материалов была ограничена 600°C .

Содержание углерода в полученных композициях рассчитывалось по данным ТГА по массе

остатка при нагревании на воздухе до постоянной массы с учетом окисления LiFePO_4 и составило $\sim 6\text{--}7$ мас. %.

В КР-спектрах исследуемых материалов интенсивную полосу с максимумом при $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ можно отнести к G -полосе кристаллического графита (sp^2 -гибридизация углерода), а полосу при $\sim 1360\text{ см}^{-1}$ – к D -полосе разупорядоченного графита (рис. 4) [60, 61]. Наряду с ними можно выделить еще 2 широких полосы в областях около 1240

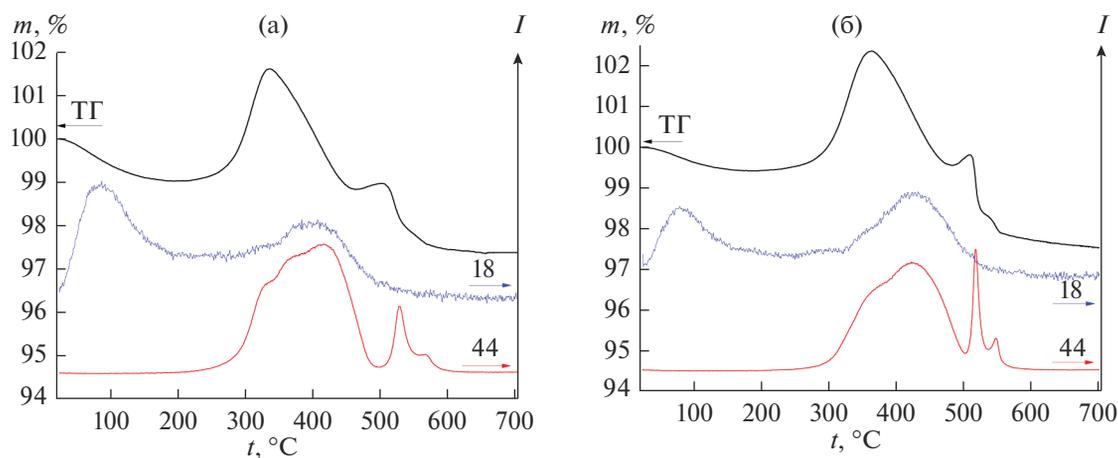


Рис. 3. Потеря массы и интенсивности выделения газовых потоков в зависимости от температуры, полученные при нагревании образцов LiFePO₄/C-400 (а) и LiFePO₄/C-400-600 (б) (цифры у кривых указывают массовое число (m/z) для соответствующего иона).

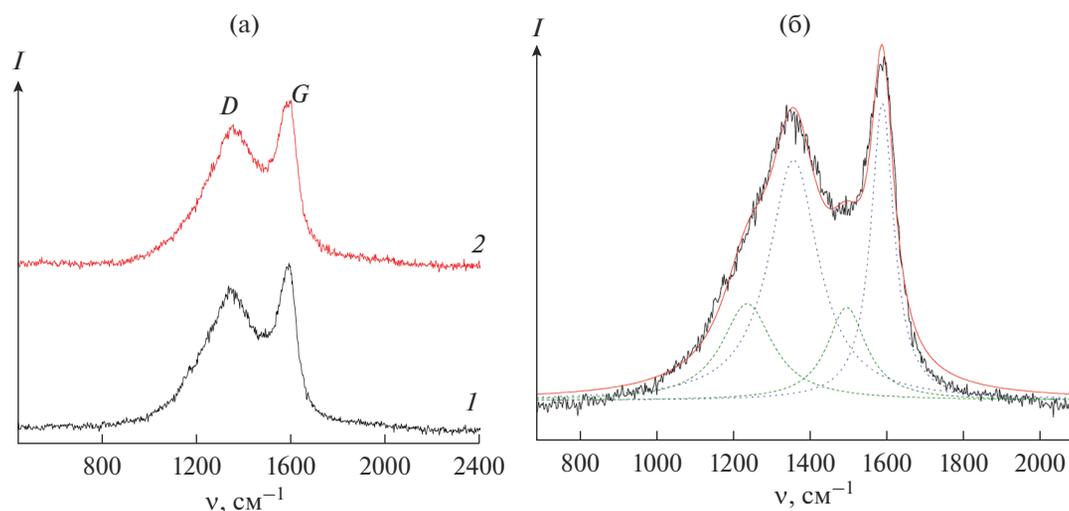


Рис. 4. Спектры КР образцов LiFePO₄/C-400 (1) и LiFePO₄/C-400-600 (2) (а); на примере образца LiFePO₄/C-400 представлено разложение спектра на компоненты (б).

и 1500 см⁻¹ (рис. 4б), соответствующих углеродным фрагментам, отличающимся по строению, например полосу при 1500 см⁻¹ относят к колебаниям углерода в состоянии sp^3 -гибридизации [33, 60]. Для LiFePO₄/C-400 и LiFePO₄/C-400-600 вклад дополнительных полос в интегральную интенсивность спектра составил 45 и 43% соответственно, что свидетельствует о том, что углеродное покрытие представлено преимущественно структурой графита, для которой характерна высокая электронная проводимость [62, 63]. Для оценки качества углеродного покрытия в литературе также применяется соотношение интегральных интенсивностей линий D и G графита (I_D/I_G): чем меньше это соотношение, тем выше содержание упорядоченного высокопроводящего графита [64]. Для LiFePO₄/C-400 и LiFePO₄/C-400-600 соотно-

шение I_D/I_G составило 1.75 и 1.52 соответственно. Можно заключить, что при повышении температуры конечного отжига до 600°C наблюдается некоторое совершенствование структуры графита, о чем можно судить по увеличению соотношения интегральных интенсивностей пиков, соответствующих углероду в sp^2 -гибридизации, к пикам углерода, отличающегося по строению, и повышению содержания упорядоченного графита.

Следует отметить, что при довольно низком содержании углерода в композитах в КР-спектре отсутствует линия в области 950 см⁻¹, соответствующая колебаниям групп PO₄³⁻. Это, видимо, свидетельствует о том, что полученное в результате пиролиза полимерной матрицы углеродное покрытие является равномерным и препятствует проникновению луча к поверхности LiFePO₄.

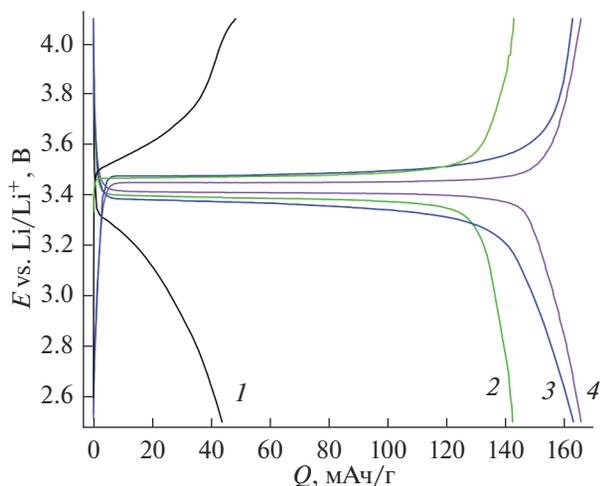


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые образцов $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ (1), $\text{LiFePO}_4/\text{C}-600$ (2), $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ (3) и $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ (4) (плотность тока 20 мА/г (~С/8)).

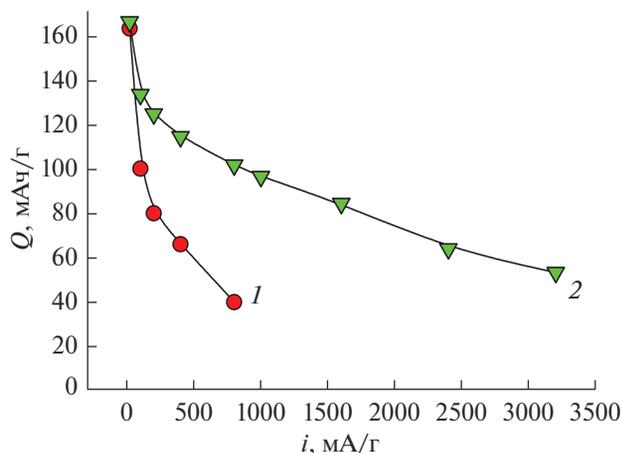


Рис. 6. Зависимости разрядной емкости от плотности тока при циклировании ($i(\text{заряда})=i(\text{разряда})$) для образцов $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ (1) и $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ (2).

Электрохимическое тестирование. Наименьшим размером частиц характеризуется материал $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ (рис. 2а, 2б, табл. 1). Это позволяло ожидать от данного материала улучшенных электрохимических характеристик за счет сокращения длины диффузионного пути носителей заряда до межзеренного пространства, в котором осуществляется более быстрый ионный перенос [30]. Однако удельная разрядная емкость $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ при заряде/разряде током плотностью 20 мА/г (~С/8) оказалась крайне низкой (~44 мАч/г) и уменьшалась при циклировании. При этом разница потенциалов заряда и разряда была высока и составляла 0.67 В, а форма зарядно-разрядных кривых отличалась от формы, характерной для катодных материалов на основе LiFePO_4 (рис. 5, кривая 1).

Наблюдаемая картина свидетельствует о том, что температура конечного отжига 400°C является недостаточной для получения хорошо закристаллизованного LiFePO_4 с качественным углеродным покрытием. Действительно, согласно литературе многие взаимозависимые факторы: параметры кристаллической структуры, концентрация дефектов обмена (Fe_{Li}), наличие примесей Fe^{3+} , присутствие и эффективность углеродного покрытия, морфология и т.д., которые определяются выбранным методом и условиями синтеза [65–67].

При увеличении температуры синтеза до 600°C на зарядно-разрядных кривых $\text{LiFePO}_4/\text{C}-600$ появляются характерные для LiFePO_4 плато и наблюдается увеличение удельной разрядной емкости до 143 мАч/г при заряде/разряде током 20 мА/г (рис. 5, кривая 2). Удельная разрядная емкость более дисперсного $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ составила 163 мАч/г (рис. 5, кривая 3). При этом разница между средними потенциалами на плато заряда и разряда уменьшается до 0.09–0.12 В. Этот показатель, согласно [68], определяется омическими потерями при переносе катионов лития через углеродное покрытие и заряженный (разряженный) слой катодного материала, формирующийся на поверхности образца. Внедрение в состав композита небольшого количества наночастиц серебра (0.2 мас. %) способствует увеличению электропроводности материала. Для образца $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ разница потенциалов на плато заряда и разряда составила 0.04 В, что гораздо ниже по сравнению с другими исследованными в данной работе материалами и с аналогичным материалом, синтезированным золь-гель-методом с использованием сахарозы в качестве источника углерода [14]. При этом разрядная емкость $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ при токе 20 мА/г составила 166 мАч/г.

При увеличении скорости заряда/разряда разрядная емкость исследуемых образцов закономерно уменьшается (рис. 6). Уменьшение емкости при увеличении плотности тока связано с кинетическими факторами, а не с деградацией материала, поскольку значение емкости на малых токах восстанавливается практически до исходной величины после проведения циклирования большими токами. Наиболее высоких значений емкости при быстром заряде/разряде удалось добиться при внедрении небольшого количества наночастиц серебра в $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$. Образец $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ показал значения разрядной емкости 166, 85 и 53 мАч/г при плотности тока циклирования 20 (С/8), 1600 (10С) и 3200 (20С) мА/г соответственно (рис. 6, кривая 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью простого и недорогого метода Печини получены наноразмерные композиты на ос-

нове LiFePO_4 со структурой оливина с углеродным покрытием. При оптимизации процесса синтеза и термической обработки прекурсора LiFePO_4 подобран ступенчатый режим отжига, позволяющий получать хорошо закристаллизованный LiFePO_4 со структурой оливина с сохранением размера первичных частиц (~30 нм). Содержание углерода в композите составило около 6–7 мас. %. По данным КР-спектроскопии углеродное покрытие является хорошо сформированным и имеет преимущественно sp^2 -гибридизацию. Добавление к композиту 0.2 мас. % наночастиц серебра приводит к получению катодного материала с улучшенными электрохимическими характеристиками. Полученный материал $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ -400-600 показал значения разрядной емкости 165, 85 и 53 мАч/г при плотности тока циклирования 20 (С/8), 1600 (10С) и 3200 (20С) мА/г соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 4. P. 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
2. *Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D.P., Lin C.T.* Ionic and Electronic Transport in Single Crystalline LiFePO_4 Grown by Optical Floating Zone Technique // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. № 27–32. P. 1683–1687. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.079>
3. *Zhang S.M., Zhang J.X., Xu S.J., Yuan X.J., He B.C.* Li Ion Diffusivity and Electrochemical Properties of FePO_4 Nanoparticles Acted Directly as Cathode Materials in Lithium Ion Rechargeable Batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 88. P. 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.029>
4. *Xu X.L., Zhao X.X., Hui K.S., Dinh D.A., Hui K.N.* Rechargeable Batteries: Regulating Electronic and Ionic Transports for High Electrochemical Performance // *Adv. Mater. Technol.* <https://doi.org/10.1002/admt.202101107>
5. *Eftekhari A.* LiFePO_4/C Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 343. P. 395–411. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>
6. *Zaghib K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J.B., Julien C.M.* Review and Analysis of Nanostructured Olivine-Based Lithium Rechargeable Batteries: Status and Trends // *J. Power Sources.* 2013. V. 232. P. 357–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.095>
7. *Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.* Cathode Materials Based on Olivine Lithium Iron Phosphates for Lithium-Ion Batteries // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017. V. 49. № 2. P. 129–139.
8. *Tian X.N., Chen W.H., Jiang Z.Q., Jiang Z.J.* Porous Carbon-Coated LiFePO_4 Nanocrystals Prepared by in situ Plasma-Assisted Pyrolysis as Superior Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // *Ionics.* 2020. V. 26. № 6. P. 2715–2726. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03422-6>
9. *El-Shinawi H., Cussen E.J., Corr S.A.* Morphology-Directed Synthesis of LiFePO_4 and LiCoPO_4 from Nanostructured $\text{Li}_{1+2x}\text{PO}_{3+x}$ // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 10. P. 6946–6949. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00517>
10. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
11. *Chen Z.Y., Zhang Z., Zhao Q.F., Duan J.F., Zhu H.L.* Understanding the Impact of k-Doping on the Structure and Performance of LiFePO_4/C Cathode Materials // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. V. 19. № 1. P. 119–124. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16449>
12. *Wang H.Q., Lai A.J., Huang D.Q., Chu Y.Q., Hu S.J., Pan Q.C., Liu Z.H., Zheng F.H., Huang Y.G., Li Q.Y.* Y-F co-Doping Behavior of LiFePO_4/C Nanocomposites for High-Rate Lithium-Ion Batteries // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 12. P. 5695–5703. <https://doi.org/10.1039/d0nj06081j>
13. *Wang L., Wei R., Zhang H., Zhang K., Liang F., Yao Y., Li Y.* B-Mg Co-doping Behavior of LiFePO_4 Cathode Material: Balance of Oxygen Vacancy and Enhancement of Electrochemical Performance // *Ionics.* 2022. V. 28. № 2. P. 593–600. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04349-7>
14. *Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* $(\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4)/\text{C}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 122. P. 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.118>
15. *Liu W.M., Huang Q.Z., Hu G.R.* A Novel Preparation Route for Multi-Doped LiFePO_4/C from Spent Electroless Nickel Plating Solution // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 632. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.110>
16. *Drozhzhin O.A., Sumanov V.D., Karakulina O.M., Abakumov A.M., Hadermann J., Baranov A.N., Stevenson K.J., Antipov E.V.* Switching between Solid Solution and Two-Phase Regimes in the $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ Cathode Materials during Lithium (de)insertion: Combined *Pitt*, in situ XRPD and Electron Diffraction Tomography Study // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.018>
17. *Yaroslavtsev S., Novikova S., Rusakov V., Vostrov N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Solid State Ionics.* 2018. V. 317. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.011>
18. *Huang Y.H., Goodenough J.B.* High-Rate LiFePO_4 Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 23. P. 7237–7241. <https://doi.org/10.1021/cm8012304>
19. *Li H.Q., Zhou H.S.* Enhancing the Performances of Li-Ion Batteries by Carbon-Coating: Present and Future // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 9. P. 1201–1217. <https://doi.org/10.1039/c1cc14764a>
20. *Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J.* Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials: A Review //

- J. Power Sources. 2013. V. 240. P. 66–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.160>
21. Gryzlov D., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Behavior of LiFePO₄/C_{pvdF}/Ag-Based Cathode Materials Obtained Using Polyvinylidene Fluoride as the Carbon Source // Mater. Design. 2016. V. 104. P. 95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.040>
 22. Li L., Wu L., Wu F., Song S.P., Zhang X.Q., Fu C., Yuan D.D., Xiang Y. Review-Recent Research Progress in Surface Modification of LiFePO₄ Cathode Materials // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 9. P. A2138–A2150.
<https://doi.org/10.1149/2.1571709jes>
 23. Караев R.R., Novikova S.A., Chekannikov A.A., Gryzlov D.Y., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. Effect of Carbon Sources and Synthesis Conditions on the LiFePO₄/C Cathode Properties // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 57. № 2. P. 183–192.
<https://doi.org/10.1515/rams-2018-0063>
 24. Стенина И.А., Минаков П.В., Кулова Т.Л., Десятов А.В., Ярославцев А.Б. Композиты LiFePO₄ с углеродными наноматериалами для катодов литий-ионных аккумуляторов высокой мощности // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 649–657.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060105>
 25. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // Surf. Innov. 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
 26. Meng F.B., Xiong X.Y., Tan L., Yuan B., Hu R.Z. Strategies for Improving Electrochemical Reaction Kinetics of Cathode Materials for Subzero-Temperature Li-Ion Batteries: A Review // Energy Stor. Mater. 2022. V. 44. P. 390–407.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.032>
 27. He L.P., Zha W.K., Chen D.C. Fabrication and electrochemical properties of 3d Nano-Network LiFePO₄@Multiwalled Carbon Nanotube Composite Using Risedronic Acid as the Phosphorus Source // Prog. Nat. Sci.-Mater. Int. 2019. V. 29. № 2. P. 156–162.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.02.005>
 28. Khan S., Raj R.P., Mohan T.V.R., Selvam P. Electrochemical Performance of Nano-Sized LiFePO₄-Embedded 3d-Cubic Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogenous Carbon Composites // RSC Adv. 2020. V. 10. № 51. P. 30406–30414.
<https://doi.org/10.1039/d0ra04754f>
 29. Mwizerwa J.P., Liu C., Xu K., Zhao N., Chen Z., Shen J. In-situ Solution Phase Synthesis of LiFePO₄@VSe₂ Composite as Highly Active Cathode for Li-Ion Batteries // J. Alloys Compd. 2022. V. 901.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163639>
 30. Christmann K. Introduction to Surface Physical Chemistry. N. Y.: Steinkopff, 1991.
 31. Peng J.M., Chen Z.Q., Li Y., Hu S.J., Pan Q.C., Zheng F.H., Wang H.Q., Li Q.Y. Conducting Network Interface Modulated Rate Performance in LiFePO₄/C Cathode Materials // Rare Met. 2022. V. 41. № 3. P. 951–959.
<https://doi.org/10.1007/s12598-021-01838-6>
 32. Wang K.-X., Li X.-H., Chen J.-S. Surface and Interface Engineering of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 3. P. 527–545.
<https://doi.org/10.1002/adma.201402962>
 33. Стенина И.А., Соболев А.Н., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б. Электротехнические свойства наноматериалов Li₄Ti₅O₁₂/C и Li₄Ti₅O₁₂/C/Ag // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1063–1069.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17100062>
 34. Gao Y., Xiong K., Xu H., Zhu B.F. Enhanced High-Rate and Low-Temperature Electrochemical Properties of LiFePO₄/Polypyrrole Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. № 4. P. 3408–3417.
<https://doi.org/10.20964/2019.04.01>
 35. Fedorkova A., Orinakova R., Orinak A., Talian I., Heile A., Wiemhofer H.D., Kaniansky D., Arlinghaus H.F. PPy Doped PEG Conducting Polymer Films Synthesized on LiFePO₄ Particles // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 12. P. 3907–3912.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.003>
 36. Vicente N., Haro M., Cintora-Juarez D., Perez-Vicente C., Tirado J.L., Ahmad S., Garcia-Belmonte G. LiFePO₄ Particle Conductive Composite Strategies for Improving Cathode Rate Capability // Electrochim. Acta. 2015. V. 163. P. 323–329.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.148>
 37. Озерова В.В., Стенина И.А., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе композитов фосфата лития-железа и PEDOT // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 681–689.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20050103>
 38. Wang S.Y., Cao K.W., Xu L.H., Zhao D.L., Tong Y.J. Carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrode materials for supercapacitors // Appl. Phys. Mater. Sci. Proces. 2022. V. 128. № 1.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-05231-z>
 39. Dong J., Lin Y., Zong H., Yang H., Wang L., Dai Z. Three-Dimensional Architecture Reduced Graphene Oxide-LiFePO₄ Composite: Preparation and Excellent Microwave Absorption Performance // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 3. P. 2031–2041.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03043>
 40. Cao H., Wen L., Guo Z.-q., Piao N., Hu G.-j., Wu M.-j., Li F. Application and Prospects for Using Carbon Materials to Modify Lithium Iron Phosphate Materials Used at Low Temperatures // New Carbon Mater. 2022. V. 37. № 1. P. 46–58.
[https://doi.org/10.1016/s1872-5805\(22\)60584-5](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(22)60584-5)
 41. Cao J., Liu, Ruoxuan Guo H., Tian S., Zhang K., Ren X., Wang Y., Liang G. High-Temperature Solid-Phase Synthesis of Lithium Iron Phosphate Using Polyethylene Glycol Grafted Carbon Nanotubes as the Carbon Source for Rate-Type Lithium-Ion Batteries // J. Electroanal. Chem. 2022. V. 907.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116049>
 42. Liang G.C., Wang L., Ou X.Q., Zhao X., Xu S.Z. Lithium Iron Phosphate with High-Rate Capability Synthesized through Hydrothermal Reaction in Glucose Solution // J. Power Sources. 2008. V. 184. № 2. P. 538–542.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.056>
 43. Wang J., Shao Z.B., Ru H.Q. Influence of Carbon Sources on LiFePO₄/C Composites Synthesized by the High-Temperature High-Energy Ball Milling Method // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 5. P. 6979–6985.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.025>
 44. Fey G.T.K., Lu T.L. Morphological Characterization of LiFePO₄/C Composite Cathode Materials Synthesized via a Carboxylic Acid Route // J. Power Sources. 2008. V. 178. № 2. P. 807–814.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.039>

45. *Kuzmanovic M., Jugovic D., Mitric M., Jokic B., Cvjeticanin N., Uskokovic D.* The Use of Various Dicarboxylic Acids as a Carbon Source for the Preparation of LiFePO₄/C Composite // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 5. P. 6753–6758.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.121>
46. *Ornek A., Bulut E., Ozacar M.* The Chemical, Physical and Electrochemical Effects of Carbon Sources on the Nano-Scale LiFePO₄ Cathode Surface // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 10. P. 15727–15736.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.096>
47. *Wang X.F., Feng Z.J., Hou X.L., Liu L.L., He M., He X.S., Huang J.T., Wen Z.H.* Fluorine Doped Carbon Coating of LiFePO₄ as a Cathode Material for Lithium-ion Batteries // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122371>
48. *Avci E., Mazman M., Uzun D., Bicer E., Sener T.* High Performance LiFePO₄/CN Cathode Material Promoted by Polyaniline as Carbon-Nitrogen Precursor // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 328–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.030>
49. *Du J., Kong L.B., Liu H., Liu J.B., Liu M.C., Zhang P., Luo Y.C., Kang L.* Template-Free Synthesis of Porous-LiFePO₄/C Nanocomposite for High Power Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 123. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.157>
50. *Yan X., Yang Y., Li C., Liu J., Wang J., Xi F., Wang T., He W.* The Synthesis of LiFePO₄/C with Polyaniline as Coated Carbon Source and Sucrose as Reducing Carbon Source // *Ionics.* 2022.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04430-1>
51. *Chen Z.Y., Du B.L., Xu M., Zhu H.L., Li L.J., Wang W.H.* Polyacene Coated Carbon/LiFeO₄ Cathode for Li Ion Batteries: Understanding the Stabilized Double Coating Structure and Enhanced Lithium Ion Diffusion Kinetics // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 109. P. 262–268.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.159>
52. *Mo Y.D., Liu J.C., Meng C., Xiao M., Ren S., Sun L.Y., Wang S.J., Meng Y.Z.* Stable and Ultrafast Lithium Storage for LiFePO₄/C Nanocomposites Enabled by Instantaneously Carbonized Acetylenic Carbon-Rich Polymer // *Carbon.* 2019. V. 147. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.049>
53. *Shi M., Li R.W., Liu Y.L.* In situ Preparation of LiFePO₄/C with Unique Copolymer Carbon Resource for Superior Performance Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 854. 157162.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157162>
54. *Chen Z.Y., Zhu H.L., Ji S., Fakir R., Linkov V.* Influence of Carbon Sources on Electrochemical Performances of LiFePO₄/C Composites // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. № 27–32. P. 1810–1815.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.018>
55. *Dimesso L., Spanheimer C., Jacke S., Jaegermann W.* Synthesis and Characterization of Three-Dimensional Carbon Foams-LiFePO₄ Composites // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. № 16. P. 6729–6734.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.015>
56. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B.* High Grain Boundary Density Li₄Ti₅O₁₂/anatase-TiO₂ Nanocomposites as Anode Material for Li-Ion Batteries // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 75. P. 178–184.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050>
57. *Chekannikov A., Kapaev R., Novikova S., Tabachkova N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* Na₃V₂(PO₄)₃/C/Ag Nanocomposite Materials for Na-Ion Batteries Obtained by the Modified Pechini Method // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. № 6. P. 1615–1624.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3524-4>
58. *Pechini M.P.* Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. 1967.
59. *Svitan'ko A., Scopets V., Novikova S., Yaroslavtsev A.* The Effect of Composite Formation with Oxides on the Ion Conductivity of Nasicon-Type LiTi₂(PO₄)₃ and Olivine-Type LiFePO₄ // *Solid State Ionics.* 2015. V. 271. P. 42–47.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.022>
60. *Wilcox J.D., Doeff M.M., Marcinek M., Kostecki R.* Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on LiFePO₄ // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 5. P. A389–A395.
<https://doi.org/10.1149/1.2667591>
61. *Vidano R.P., Fischbach D.B., Willis L.J., Loehr T.M.* Observation of Raman Band Shifting with Excitation Wavelength for Carbons and Graphites // *Solid State Commun.* 1981. V. 39. № 2. P. 341–344.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90686-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90686-4)
62. *Стенина И.А., Букалов С.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б.* Влияние углеродного покрытия на электрохимические свойства наноразмерных материалов на основе титаната лития // *Российские нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 11–12. С. 55–61.
63. *Doeff M.M., Hu Y.Q., McLarnon F., Kostecki R.* Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ // *Electrochem. Solid State Lett.* 2003. V. 6. № 10. P. A207–A209.
<https://doi.org/10.1149/1.1601372>
64. *Song J., Sun B., Liu H., Ma Z., Chen Z., Shao G., Wang G.* Enhancement of the Rate Capability of LiFePO₄ by a New Highly Graphitic Carbon-Coating Method // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 24. P. 15225–15231.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b02567>
65. *Sharikov F.Y., Drozhzhin O.A., Sumanov V.D., Baranov A.N., Abakumov A.M., Antipov E.V.* Exploring the Peculiarities of LiFePO₄ Hydrothermal Synthesis Using in situ Calvet Calorimetry // *Cryst. Growth Design.* 2018. V. 18. № 2. P. 879–882.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01366>
66. *Yen H., Rohan R., Chiou C.-Y., Hsieh C.-J., Bolloju S., Li C.-C., Yang Y.-F., Ong C.-W., Lee J.-T.* Hierarchy Concomitant in situ Stable Iron(II)-Carbon Source Manipulation Using Ferrocenecarboxylic Acid for Hydrothermal Synthesis of LiFePO₄ as High-Capacity Battery Cathode // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 253. P. 227–238.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.065>
67. *Kosova N.V., Podgornova O.A., Gutakovskii A.K.* Different Electrochemical Responses of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ Prepared by Mechanochemical and Solvothermal Methods // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 742. P. 454–465.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.242>
68. *Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б.* Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 1. С. 63–68.

УДК 536.63

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ АПАТИТОВ $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$) В ОБЛАСТИ 350–1000 К

© 2022 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, М. С. Молокеев^{1, 2}, Ю. Ф. Каргин³, Е. О. Голубева¹,
Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук,
Красноярск, Академгородок, 50, 660036 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 30.01.2022 г.

После доработки 26.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

Обжигом на воздухе стехиометрических смесей оксидов PbO , Sm_2O_3 , GeO_2 и V_2O_5 в интервале температур 773–1073 К синтезированы соединения $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$) со структурой апатита. С использованием рентгеновской дифракции исследована их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость (350–1000 К). На основании этих данных рассчитаны термодинамические свойства.

Ключевые слова: твердофазный синтез, кристаллическая структура, апатиты, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X22070089

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения, имеющие структуру апатита, привлекают внимание возможностями их практического применения в качестве лазерных, люминесцентных и оптических материалов [1–7]. Важной особенностью соединений семейства апатитов является способность их структурных единиц к замещению другими ионами, что приводит к образованию твердых растворов, состав которых может изменяться в достаточно широких пределах [4, 7–10]. Так, например, замещением части свинца в $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ на лантан или празеодим получены соответственно апатиты составов $Pb_8La_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [6] и $Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [11]. Свойства подобных соединений, имеющих общий вид $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($R = PЗМ, x = 0–3$), исследованы крайне мало. Имеются данные о структуре $Pb_{10}(GeO_4)_2(VO_4)_4$ ($x = 0$) [12, 13], $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ [6, 11], $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ [11, 14] и $Pb_{10-x}Nd_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ [15] ($x = 0–3$). Кроме того, исследована высокотемпературная теплоемкость этих соединений, содержащих La [16], Pr [14] и Nd [15].

Целью настоящей работы является синтез, исследование кристаллической структуры и высокотемпературной теплоемкости апатитов $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7$ и 1.0).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7$ и 1.0) получали твердофазным синтезом из предварительно прокаленных исходных оксидов PbO , Sm_2O_3 , V_2O_5 “ос.ч” и GeO_2 (99.99%). Стехиометрические смеси гомогенизировали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их обжигали на воздухе при 773, 873, 973 К (по 10 ч) и при 1073 К (200 ч). Через каждые 10 ч таблетки перетирали и снова прессовали.

Контроль фазового состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа. Порошковые рентгенограммы получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_{α} -излучение) с использованием линейного детектора VANTEC. Шаг сканирования составлял 0.016° , время экс-

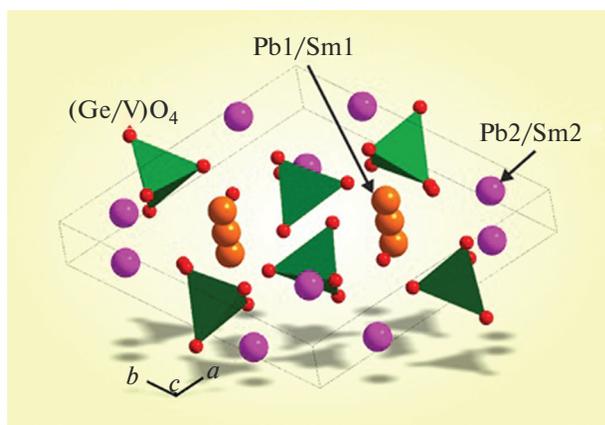


Рис. 1. Кристаллическая структура $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$

позиции на каждый шаг 2 с. Уточнение Ритвельда проведено в программе TOPAS 4.2 [17].

Теплоемкость образцов $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7$ и 1.0) измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана нами ранее [18]. Погрешность измерений не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что однофазные соединения со структурой апатита образуются в области составов $0 \leq x \leq 1$. Однофазные

образцы с $x = 2$ получить не удалось. Подобное наблюдалось при синтезе $Pb_{8-x}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{x/2}$ (примесь $GdVO_4$) [4] и $Pb_{8-x}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{x/2}$ (примесь $EuVO_4$) [19]. В нашем случае фазовую принадлежность примеси установить не удалось.

Для однофазных образцов все рефлексы проиндексированы в гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/m$) с параметрами, близкими к апатиту $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [12, 13]. Поэтому эта структура была взята в качестве стартовой модели уточнения. В обе независимые позиции ионов свинца (Pb1 и Pb2) (рис. 1) были помещены ионы Pb/Sm с фиксированными значениями заселенностей позиций согласно предполагаемой химической формуле. Уточнить заселенность Sm не представлялось возможным из-за малого значения концентрации. Для единственной позиции Ge/V было рассчитано соотношение между ионами Ge и V, учитывая химическую формулу, и эти заселенности также были фиксированы в ходе уточнения. Тепловые параметры всех атомов уточнены в изотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие величины R-факторов (табл. 1, рис. 2). Координаты атомов и основные длины связей представлены в табл. 2 и 3 соответственно. На рис. 3 показано влияние состава образцов $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ на параметры элементарной ячейки. Параметры элементарной ячейки незамещенного образца ($x = 0$) взяты из работы [13].

Ванадат-германат свинца можно отнести к лакунарным апатитам [10, 20]. В апатитах с данной структурой отсутствуют анионы в каналах вдоль оси c элементарной ячейки. При этом стабилиза-

Таблица 1. Основные параметры съемки и уточнения структуры $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$

x	0.2	0.5	0.7	1.0
Пр. гр.	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$P6_3/m$
$a, \text{Å}$	10.09143(6)	10.09242(6)	10.09276(6)	10.0922(5)
$c, \text{Å}$	7.38601(6)	7.36970(6)	7.35802(6)	7.3410(1)
$V, \text{Å}^3$	651.397(10)	650.086(9)	649.08(1)	648.53(2)
Z	1	1	1	1
$d, \text{г/см}^3$	7.13	7.12	7.11	7.10
$\Delta 2\theta, \text{град}$	7.5–120	7.5–120	7.5–120	7.5–110
$R_{wp}, \%$	6.10	6.61	5.54	5.53
$R_p, \%$	4.79	4.38	5.54	5.54
$R_{exp}, \%$	3.86	3.71	3.61	3.60
$R_B, \%$	1.96	1.84	1.83	1.80
χ^2	1.58	1.51	1.53	1.52

Примечание. a, c – параметры ячейки; V – объем ячейки; d – рассчитанная плотность; факторы недовостерности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_{exp} – ожидаемый, R_B – интегральный; χ^2 – качество подгонки.

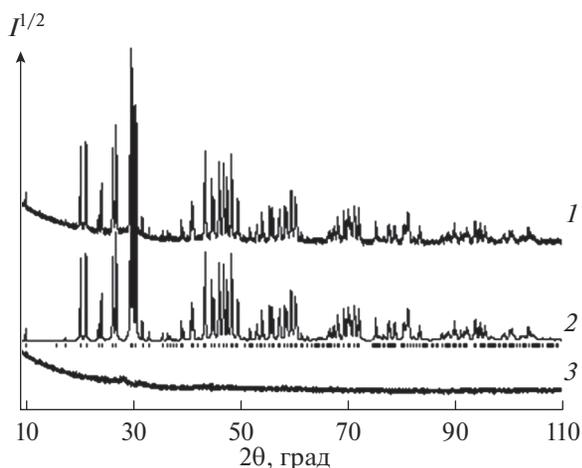


Рис. 2. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{Pb}_9\text{Sm}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ после уточнения методом минимизации производной разности.

ция структуры осуществляется за счет стехиометрически активных катионов, имеющих $6s^2$ -пары электронов (в нашем случае Pb^{2+}) и находящихся в положении Pb2.

Из рис. 3 и табл. 1 следует, что при замещении свинца самарием в области составов $0.2 \leq x \leq 1$ происходит линейное уменьшение параметров c , V и d элементарной ячейки. При этом параметры a и b практически не изменяются. Можно отметить, что в координационном полиэдре Pb1 средние межатомные расстояния Pb1—O1 (2, 3) уменьшаются, а в полиэдре Pb2 средние расстояния Pb2—O1 (2, 3) почти не меняются. Возможно, это объясняется увеличением концентрации не только ионов самария, но и ионов Ge^{4+} , замещающих V^{5+} в тетраэдрах $\text{Ge}(\text{V})\text{O}_4$. Уменьшение объема элементарной ячейки с ростом концен-

трации Sm согласуется с меньшим ионным радиусом Sm^{3+} по сравнению с таковым для Pb^{2+} [21].

Влияние температуры в области 350–1000 К на теплоемкость образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{Sm}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ показано на рис. 4. Видно, что значения C_p увеличиваются как с ростом температуры от 350 до 1000 К, так и при увеличении концентрации самария. Заметим, что наблюдается близость значений теплоемкости для образцов с $x = 0.5$ и 0.7 . Учитывая это, в дальнейшем в качестве примера будем рассматривать образец $\text{Pb}_9\text{Sm}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$. Установлено, что температурные зависимости теплоемкости хорошо описываются уравнением Праусница, Рида, Шервуда [22]

$$C_p = a + bT + dT^2 + fT^3, \quad (1)$$

которое лучше, чем уравнение Майера-Келли [23]

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (2)$$

описывает экспериментальные результаты. Уравнение (1) для $\text{Pb}_9\text{Sm}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ имеет следующий вид:

$$C_p = (766.9 \pm 5.9) + (512.3 \pm 28.7) \times 10^{-3}T - (38.24 \pm 4.43) \times 10^{-5}T^2 + (1.79 \pm 0.22) \times 10^{-7}T^3. \quad (3)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (3) равен 0.9996, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой – 1.4%.

Следует отметить, что подобное наблюдалось при исследовании теплоемкости образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) [24]. Используя соотношение (3) и уравнения для расчета термодинамических функций [22], рассчитали изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Результаты приведены в табл. 4.

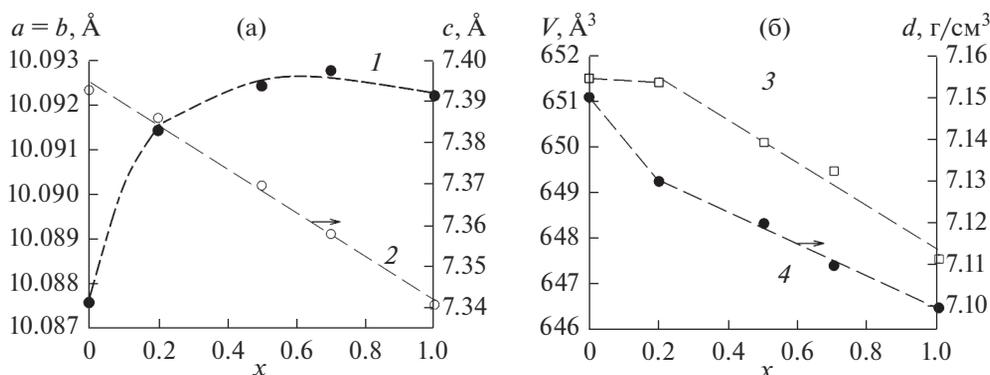


Рис. 3. Влияние состава образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{Sm}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ на параметры элементарной ячейки: $a = b$ (1), c (2), V (3) и d (4).

Таблица 2. Атомные координаты и изотропные тепловые параметры (\AA^2) образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{Sm}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$

Атом	x	y	z	B_{iso}	Occ
$x = 0.2$					
Pb1	1/3	2/3	0.0047(5)	1.50(5)	0.98
Sm1	1/3	2/3	0.0047(5)	1.50(5)	0.02
Pb2	0.25310(15)	0.0027(3)	1/4	1.52(5)	0.98
Sm2	0.25310(15)	0.0027(3)	1/4	1.52(5)	0.02
Ge	0.3992(4)	0.3827(4)	1/4	0.33(9)	11/30
V	0.3992(4)	0.3827(4)	1/4	0.33(9)	29/30
O1	0.2950(17)	0.4719(17)	1/4	2.2(2)	1
O2	0.5899(16)	0.4966(16)	1/4	2.2(2)	1
O3	0.3541(11)	0.2591(11)	0.0712(13)	2.2(2)	1
$x = 0.5$					
Pb1	1/3	2/3	0.0060(5)	1.41(6)	0.95
Sm1	1/3	2/3	0.0060(5)	1.41(6)	0.05
Pb2	0.25459(14)	0.0041(2)	1/4	1.31(5)	0.95
Sm2	0.25459(14)	0.0041(2)	1/4	1.31(5)	0.05
Ge	0.4014(4)	0.3832(4)	1/4	0.30(9)	5/12
V	0.4014(4)	0.3832(4)	1/4	0.30(9)	7/12
O1	0.3036(15)	0.4778(16)	1/4	2.2(2)	1
O2	0.5909(15)	0.4946(14)	1/4	2.2(2)	1
O3	0.3575(10)	0.2625(1)	0.0712(12)	2.2(2)	1
$x = 0.7$					
Pb1	1/3	2/3	0.0062(5)	1.63(6)	0.93
Sm1	1/3	2/3	0.0062(5)	1.63(6)	0.07
Pb2	0.25523(13)	0.0049(2)	1/4	1.45(5)	0.93
Sm2	0.25523(13)	0.0049(2)	1/4	1.45(5)	0.07
Ge	0.4022(4)	0.3832(4)	1/4	0.30(9)	0.45
V	0.4022(4)	0.3832(4)	1/4	0.30(9)	0.55
O1	0.3032(16)	0.4790(16)	1/4	2.8(2)	1
O2	0.5944(15)	0.4994(15)	1/4	2.8(2)	1
O3	0.3610(11)	0.2642(11)	0.0672(12)	2.8(2)	1
$x = 1$					
Pb1	1/3	2/3	0.0089(3)	0.0287(5)	
Sm1	1/3	2/3	0.0089(3)	0.0287(5)	
Pb2	0.25610(12)	0.00575(19)	0.25000	0.0377(5)	
Ge	0.4042(4)	0.3844(4)	0.25000	0.0249(9)	
V	0.4042(4)	0.3844(4)	0.25000	0.0249(9)	
O1	0.3244(14)	0.4992(13)	0.25000	0.034(2)	
O2	0.5999(13)	0.4878(13)	0.25000	0.041(2)	
O3	0.3516(8)	0.2656(8)	0.0619(9)	0.038(2)	

Таблица 3. Основные длины связей (Å) в $Pb_{10-x}Sm_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$

$x = 0.2$			
(Pb1/Sm1)–O1	2.556(10)	(Ge/V)–O1	1.692(11)
(Pb1/Sm1)–O2 ^I	2.851(11)	(Ge/V)–O2	1.677(11)
(Pb1/Sm1)–O3 ^{II}	2.909(13)	(Ge/V)–O3	1.714(1)
(Pb2/Sm2)–O1 ^{III}	2.703(15)		
(Pb2/Sm2)–O2 ^{IV}	2.215(14)		
(Pb2/Sm2)–O3	2.615(10)		
(Pb2/Sm2)–O3 ^V	2.581(1)		
$x = 0.5$			
(Pb1/Sm1)–O1	2.527(10)	(Ge/V)–O1	1.682(10)
(Pb1/Sm1)–O2 ^I	2.835(9)	(Ge/V)–O2	1.665(10)
(Pb1/Sm1)–O3 ^{II}	2.882(9)	(Ge/V)–O3	1.721(9)
(Pb2/Sm2)–O1 ^{III}	2.790(14)		
(Pb2/Sm2)–O2 ^{IV}	2.218(12)		
(Pb2/Sm2)–O3	2.644(9)		
(Pb2/Sm2)–O3 ^V	2.558(9)		
$x = 0.7$			
(Pb1/Sm1)–O1	2.514(10)	(Ge/V)–O1	1.703(10)
(Pb1/Sm1)–O2 ^I	2.849(10)	(Ge/V)–O2	1.692(10)
(Pb1/Sm1)–O3 ^{II}	2.854(9)	(Ge/V)–O3	1.710(9)
(Pb2/Sm2)–O1 ^{III}	2.796(14)		
(Pb2/Sm2)–O2 ^{IV}	2.170(13)		
(Pb2/Sm2)–O3	2.647(10)		
(Pb2/Sm2)–O3 ^V	2.570(9)		
$x = 1.0$			
(Pb1/Sm1)–O1	2.418(10)	(Ge/V)–O1	1.709(17)
(Pb1/Sm1)–O2 ^I	2.747(12)	(Ge/V)–O2	1.712(12)
(Pb1/Sm1)–O3 ^{II}	2.945(9)	(Ge/V)–O3	1.729(7)
Pb2–O2 ^{III}	2.249(11)		
Pb2–O3	2.681(7)		
Pb2–O3 ^{IV}	2.490(7)		

Элементы симметрии для $x = 0.2, 0.5$ и 0.7 : (I) $-x + 1, -y + 1, z - 1/2$; (II) $y, -x + y + 1, -z$; (III) $-x + y, -x, -z + 1/2$; (IV) $-y + 1, x - y, -z + 1/2$; (V) $y, -x + y, -z$; для $x = 1$: (I) $-x + 1, -y + 1, z - 1/2$; (II) $-x + 1, -y + 1, -z$; (III) $-y + 1, x - y, z$; (IV) $y, -x + y, z + 1/2$.

Таблица 4. Термодинамические свойства $Pb_9Sm(GeO_4)_3(VO_4)_3$

T, K	C_p Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 K),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 K),$ Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*,$ Дж/(моль К)
350	904.8	—	—	—
400	919.2	45.61	121.8	7.76
450	932.7	91.91	230.8	26.59
500	945.4	138.9	329.8	52.04
550	957.4	186.4	420.4	81.46
600	968.9	234.6	504.2	113.2
650	980.0	283.3	582.2	146.4
700	990.8	332.6	655.2	180.1
750	1001	382.4	724.0	214.1
800	1012	432.7	788.9	248.0
850	1023	483.6	850.6	281.7
900	1034	535.1	909.4	314.9
950	1046	587.1	965.6	347.7
1000	1058	639.6	1020	380.0

* $-\Delta G/T^* = [H^\circ(T) - H^\circ(350 K)]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(350 K)]$.

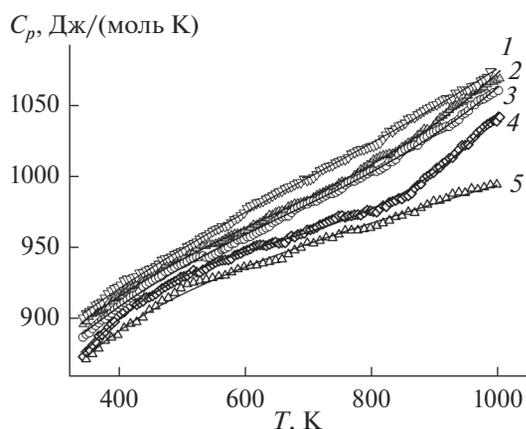


Рис. 4. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{Pb}_{10-x}\text{Sm}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$: $x = 1.0$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.2 (4), 0 [15] (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из исходных оксидов твердофазным синтезом получены твердые растворы $\text{Pb}_{10-x}\text{Sm}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$). Впервые определена их кристаллическая структура (координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, основные длины межатомных связей). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерены их высокотемпературные теплоемкости. На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические свойства фазы состава $\text{Pb}_9\text{Sm}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каназова Т.* Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. Думка, 1998. 298 с.
2. *Yano T., Nabeta Y., Watanabe A.* A New Crystal $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ for Acousto-optic Device Applications // *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 18. № 12. P. 570–571.
3. *Gospodinov M., Sveshtarov P.* Growth of Large $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ Crystals // *Cryst. Res. Technol.* 1990. V. 25. № 3. P. K58–K61.
4. *Игнатов А.В., Савинкова Г.М., Дидоренко Е.Г. и др.* Изоморфное замещение в системе $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ // *Вести. Донец. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки.* 2014. № 1. С. 152–156.
5. *Kovács L., Péter Á., Gospodinov M., Capelletti R.* Hydroxyl Ions in Acousto-optic $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ and $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ Single Crystals // *Phys. Status. Solid.* 2005. V. 2. № 1. P. 689–692. <https://doi.org/10.1002/pssc.200460267>
6. *Журавлев В.Д., Великодный Ю.А.* Ванадатогерманаты свинца-лантана и стронция-лантана со структурой апатита и оксоapatита // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 10. С. 1626–1627.
7. *Savankova T.M., Akselrud L.G., Ardanova L.I. et al.* Synthesis, Crystal Structure Refinement and Electrical Conductivity of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ // *J. Chem.* 2014. P. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/263548>
8. *Chakroun-Ouadhour E., Ternane R., Ben Hassen-Chelimi D., Trabelsi-Ayadi M.* Synthesis, Characterization and Electrical Properties of a Lead Sodium Vanadate Apatite // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 2451–2456. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.030>
9. *Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al.* Nomenclature of the Apatite Super Group Minerals // *Eur. J. Mineral.* 2010. V. 22. P. 163–179. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
10. *Pláček P., Opravil T., Šoukal F. et al.* Formation of Strontium-Yttrium Germanium Anionic Lacunar Apatite ($\text{Sr}_{2+8}\text{Y}_{6.67+(2\delta/3)}[\text{GeO}_4]_6\text{O}_{28}$) as the Intermediate Phase of Oxygen-Rich Yttrium-Germanium Apatite ($\text{Y}_{9.333+\delta}[\text{GeO}_4]_6\text{O}_{2+3/2\delta}$) // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 7827–7838. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.097>
11. *Яблочкова Н.В.* Синтез и уточнение кристаллической структуры $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 7. С. 871–874. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1307026X>
12. *Иванов С.А.* Уточнение кристаллической структуры $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ по профилю порошковых рентгенограмм // *Журн. структур. химии.* 1990. Т. 31. № 4. С. 80–84.
13. *Иванов С.А., Заводник В.Е.* Особенности кристаллической структуры $\text{Pb}_5\text{GeV}_2\text{O}_{12}$ // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. № 4. С. 824–828.
14. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Голубева Е.О. и др.* Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) в области 350–1000 К // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 10. С. 1081–1087. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100036>
15. *Денисова Л.Т., Голубева Е.О., Белоусова Н.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0–3$) // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. № 7. С. 1397–1400. <https://doi.org/10.21883/0000000000>
16. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Голубева Е.О. и др.* Теплоемкость апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) в области 320–1000 К // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 2. С. 182–186. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020027>
17. *Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.* Karlsruhe Bruker: 2008.
18. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинами-

- ческие свойства $Tb_2Sn_2O_7$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73.
<https://doi.org/S0001331X17010043>
19. Саванкова Т.М., Игнатов А.В., Уточкин Д.М., Гетьман Е.И. Синтез и исследование твердых растворов $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ // Наук. праці і хім. техн. 2014. № 2. С. 78–82.
 20. Koumri M.E., Oishi S., Sato S. et al. The Crystal Structure of Lacunar Apatite $NaPb_4(PO_4)_3$ // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 503–513.
 21. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distance in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
 22. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
 23. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
 24. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Александровский А.С. и др. Кристаллическая структура, люминесцентные и термодинамические свойства замещенных апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1226–1234.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21110038>

УДК 546.07.271.882

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕНТАХЛОРИДА НИОБИЯ С БОРОГИДРИДОМ НАТРИЯ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2022 г. А. А. Винокуров¹, Д. Ю. Ковалев²,
Г. Р. Нигматуллина², Н. Н. Дремова¹, С. П. Шилкин¹. *

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.02.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Исследовано взаимодействие предварительно активированных механохимическим способом порошков NbCl_5 и NaBH_4 , взятых в мольном соотношении 1 : 2,4, в ионных расплавах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KCl , KBr , а также в эвтектических смесях мол. %: $50\text{NaCl} + 50\text{KCl}$ или $58\text{LiCl} + 42\text{KCl}$ – в течение 8–15 ч при температурах 873–1073 К под давлением аргона 4 МПа. Показано, что применение ионных расплавов позволяет получать близкие к сферическим наночастицы диборида ниобия со средним размером в зависимости от температуры ~12–17 нм, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}/mmm$, с периодами элементарной ячейки NbB_2 $a = 0.3105\text{--}0.3125$ нм, $c = 0.3269\text{--}0.3294$ нм.

Ключевые слова: диборид ниобия, наночастицы, механохимическая обработка, NbCl_5 , NaBH_4 , ионный расплав, реактор-автоклав

DOI: 10.31857/S0002337X22080140

ВВЕДЕНИЕ

В силу высоких температур плавления, твердости, прочности, модуля упругости, износоустойчивости, широкого спектра электрических свойств, низкой скорости испарения, химической и коррозионной инертности бориды металлов IV–VI групп находят применение в различных областях промышленности [1–4]. Типичным представителем боридов V группы является диборид ниобия NbB_2 .

Создание тугоплавких материалов в наноструктурном состоянии с физико-химическими, механическими и другими свойствами, превосходящими таковые для микрокристаллических аналогов, обещает значительное расширение сферы их применения и стимулирует работы, направленные на разработку новых методик синтеза наноразмерных тугоплавких соединений [5]. В этой связи актуальными становятся исследования по изучению взаимодействия различных солей ниобия с борсодержащими реагентами с целью разработки новых эффективных методик получения наночастиц диборида ниобия.

Для синтеза наночастиц NbB_2 обычно используют методики, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV, VI групп, которые условно можно свести к нескольким основным типам: высокотемпературный твердофазный синтез из элементов; “бестоковый” метод синтеза при взаимодействии бора и ниобия в ионных расплавах; боротермическое или карботермическое восстановление различных оксидов и солей металлов бором (аморфным или кристаллическим), углеродом в той или иной форме (сажа, нановолокна, графит); восстановление оксидов металлов и бора магнием, натрием или оловом; механохимический синтез из элементов; химическое осаждение из паровой фазы (CVD); термолиз соответствующих борогидридов металлов или их комплексных производных; взаимодействие хлоридов переходных металлов с борогидридами щелочных металлов без стадии выделения борогидридных производных переходных металлов при повышенных температурах и давлениях; синтез в плазме [6–23].

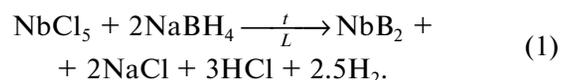
В [6] отмечено, что при высокотемпературном твердофазном взаимодействии порошкообразных ниобия и аморфного бора NbB_2 образуется с

высокой скоростью, но в оригинальной работе отсутствуют данные о чистоте и размере частиц (кристаллитов) полученного диборида ниобия. В [7, 8] синтезированы близкие к сферическим наноразмерные частицы диборида ниобия со средним диаметром 65 нм при взаимодействии аморфного бора с порошком ниобия в аргоне при температуре 1073 К в ионных расплавах буры или галогенидов щелочных металлов. В [9, 10] установлено, что при взаимодействии NbO_2 с бором при 1573 К в аргоне образуются агломерированные наностержни NbB_2 диаметром 40 и длиной до 800 нм. При 1923 К карботермическим восстановлением смеси аморфного бора и оксидов ниобия углеродом могут быть получены наночастицы NbB_2 (~50 нм) [11]. В [12] получены наностержни NbB_2 диаметром 50–60 и длиной до 600 нм при взаимодействии NbCl_5 с NaBH_4 в аргоне при температурах 823–1173 К.

Наноразмерный диборид ниобия с размером частиц ~30 нм может быть получен при 1173 К взаимодействием Mg , Nb_2O_5 и H_3BO_3 в расплавах смесей $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$ или $\text{LiCl} + \text{KCl}$ [13, 14]. Наночастицы диборида ниобия образуются при взаимодействии NbCl_5 с порошками бора и олова при температуре 923 К в атмосфере азота [15]. Порошкообразный NbB_2 с размером частиц ~100 нм получали при 1073 К взаимодействием предварительно активированной механохимическим способом смеси порошков магния и ниобия с оксидом бора [16]. Для выделения из реакционной смеси диборида ниобия полученный спек последовательно обрабатывали соляной кислотой, водой и этиловым спиртом. Достаточно крупнозернистые частицы NbB_2 (~200 нм) могут быть получены магниитермическим восстановлением смеси оксидов ниобия и бора [17]. Наноразмерный диборид ниобия получали также осаждением из газовой фазы, содержащей NbCl_5 , VCl_3 и H_2 , на кварцевую подложку в виде гомогенной пленки при 1223–1323 К и в виде кристаллической фазы при 1323–1473 К [18]. Наноразмерный NbB_2 с размером частиц ~38 нм получен при взаимодействии Nb_2O_5 с порошком Mg и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в автоклаве при 1073 К [19]. По методикам, разработанным для синтеза наночастиц диборида циркония разложением соответствующих борогидридных производных, можно также получать и наночастицы NbB_2 [20, 21]. В [22] показана принципиальная возможность получения наночастиц боридов ниобия в RF-термической плазме. Наночастицы NbB_2 образуются также при взаимодействии NbO_2

с бором в присутствии серы и металлического натрия [23].

В настоящей работе рассматривается методика синтеза наночастиц NbB_2 , основанная на взаимодействии активированных в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице пентахлорида ниобия и борогидрида натрия в ионных расплавах (L) различного состава и химической природы ($L = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KCl , KBr , эвтектические смеси (мол. %): $50\text{NaCl} + 50\text{KCl}$ или $58\text{LiCl} + 42\text{KCl}$)



Эта работа является непосредственным продолжением работы [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. Борогидрид натрия с чистотой >99.5% получали перекристаллизацией технического препарата из 1N раствора NaOH и сушили в вакууме 0.13 Па при 373 К, в работе использовали NbCl_5 квалификации “х. ч.”, аргон высокой чистоты – 99.998% (ТУ 2114–005–0024760–99). Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе LaNi_5 и TiFe , принцип действия которого подробно описан в [25]. Хлориды и бромиды лития, калия, натрия квалификации “х. ч.” или их смеси непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при температуре 573 К. Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ получали вакуумированием товарного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.”, в вакууме 0.13 Па при температуре 623 К.

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных наночастиц NbB_2 проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 2θ 20°–90° с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ дифрактограмм осуществляли в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 8 рефлексам. Инструментальное уширение учитывали по уширению линий эталона LaB_6 (SRM 660b). Для расчета областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали метод вторых моментов.

Термические исследования выполняли методом синхронного термического анализа с масс-

Таблица 1. Результаты расчета термодинамических параметров реакции (1) в температурном интервале 673–1173 К

T, K	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль К)}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
673	–119.8	547.7	–488.4
723	–123.4	542.4	–515.6
773	–126.8	538.0	–542.6
823	–185.7	465.5	–568.9
873	–186.4	465.0	–592.3
923	–187.0	464.4	–615.7
973	–187.7	463.9	–639.1
1023	–188.2	463.5	–662.4
1073	–188.7	463.2	–685.7
1123	–189.0	463.0	–708.9
1173	–189.2	462.8	–732.1

спектрометрическим анализом газовой фазы на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью 10°С/мин в потоке аргона высокой чистоты.

Электронно-микроскопические исследования и энергодисперсионный анализ (ЭДА) осуществляли на комплексе приборов, состоящем из автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной приставки INCA X-sight. Микрофотографии получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (~4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует вовсе. ЭДА осуществляли при ускоряющем напряжении ~8 кВ.

Удельную поверхность образцов находили при температуре жидкого азота с использованием анализатора Quadrasorb SI. Из данных измерений удельной поверхности ($S_{уд}$) проводили оценку диаметра частиц NbB_2 в предположении их сферической формы по известной формуле: $d_x = 6/(\gamma S_{уд})$, где d_x – размер частиц, γ – рентгеновская плотность NbB_2 , равная 6.93 г/см³.

Содержание бора, ниобия, хлорид- и бромид-ионов определяли по стандартным аналитическим методикам, а также методом ЭДА. Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario EL cube Elementar.

Методика эксперимента. Смесь $NbCl_5 + NaBH_4$ в мольном соотношении 1 : 2.4 активировали в шаровой планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO_2 диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость вращения 400 об./мин, время

обработки 2 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Активированную смесь порошков 3.25 г $NbCl_5$ (0.012 моля) и 1.10 г $NaBH_4$ (0.029 моля) вместе с навесками (по 15.0 г) KCl , KBr , $Na_2B_4O_7$ или эвтектической смеси (мол. %): $50NaCl + 50KCl$, $58LiCl + 42KCl$ засыпали в кварцевую ампулу, а затем помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали в атмосфере аргона высокой чистоты.

Температуры синтеза выбирали выше температур плавления используемых ионных расплавов. Давление аргона в реакторе над расплавом реагентов (4 МПа) гарантировало в экстренных ситуациях отсутствие возможного контакта расплава со следами кислорода и азота воздуха.

Реакционную смесь вакуумировали до остаточного вакуума 0.13 Па, заполняли аргоном под давлением 4 МПа и нагревали в течение 8–15 ч в интервале температур 873–1073 К. В ходе синтеза давление в реакторе повышалось до ~10 МПа за счет выделения газообразных продуктов реакции (1). Затем температуру в реакторе доводили до комнатной и понижали давление до атмосферного. После вскрытия реактора полученную реакцию массу последовательно обрабатывали охлажденной до 277 К дистиллированной водой, ацетоном, этиловым спиртом и вакуумировали при 313 К до остаточного вакуума 0.13 Па. Затем полученный порошок снова помещали в реактор, вакуумировали и обрабатывали H_2 из водородного аккумулятора в проточном режиме под давлением H_2 5 МПа при 373 К по методике [26]. После обработки водородом реактор вновь вакуумировали при комнатной температуре до остаточного вакуума 0.13 Па, заполняли аргоном до атмосферного давления и выгружали из реактора полученное вещество.

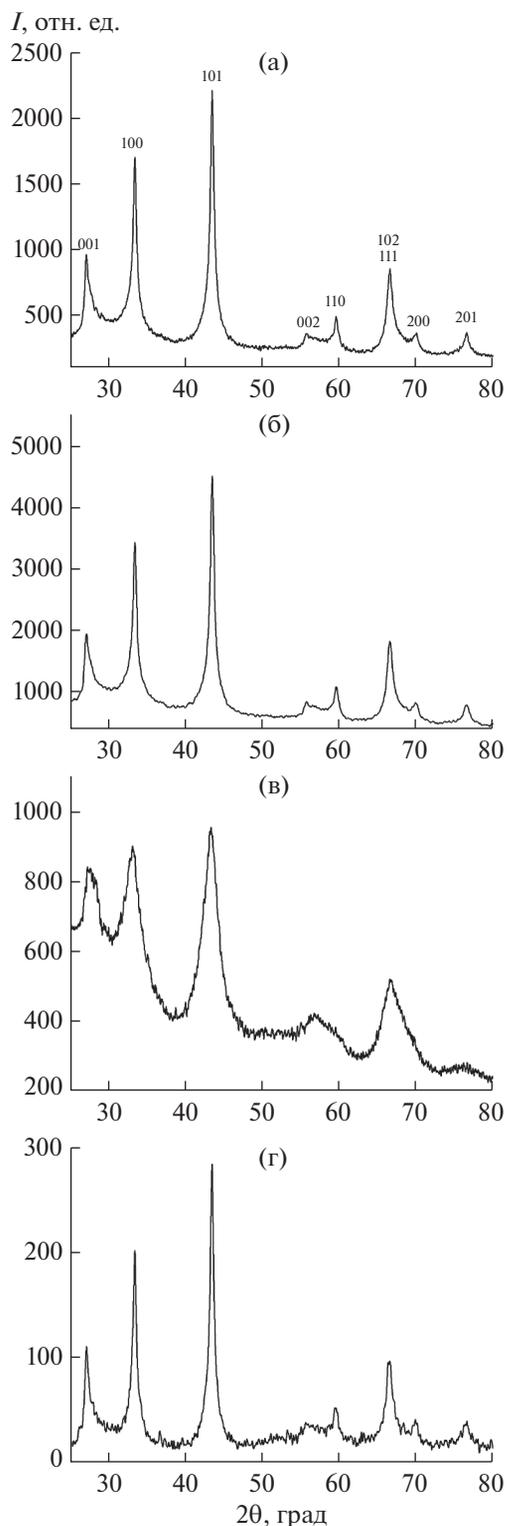


Рис. 1. Дифрактограммы наночастиц NbB_2 , полученных при 1073 К в ионном расплаве KBr (а), при 1023 К в ионном расплаве (мол. %) $50\text{NaCl} - 50\text{KCl}$ (б), при 873 К в ионном расплаве $58\text{LiCl} - 42\text{KCl}$ (в) и подвергнутых термообработке в политермическом режиме в аргоне до 1273 К (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты расчета термодинамических параметров реакции (1). Как следует из этих данных, в рассматриваемом интервале температур взаимодействие характеризуется высокой термодинамической вероятностью образования диборида ниобия. Реакция является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса указывают на то, что реакция в данном температурном интервале энергетически выгодна, а повышение температуры способствует ее протеканию. Термодинамические данные для NbB_2 взяты из работы [27], для остальных веществ — из справочника NIST Chemistry Webbook [28].

На рис. 1 и в табл. 2 представлены результаты и условия взаимодействия NbCl_5 с NaBH_4 по реакции (1) при различных температурах и времени взаимодействия в соответствующих ионных расплавах. Как видно из этих данных, образование наночастиц диборида ниобия наблюдается при температурах, превышающих температуру интенсивного разложения борогидрида натрия, которая равна 868 К [29]. Выделенный из реакционной смеси наноразмерный NbB_2 , по результатам химического анализа и ЭДА, независимо от используемого ионного расплава имеет валовый химический состав $\text{NbB}_{1.99-2.02}\text{O}_{0.01-0.02}$. Следов галогенид-ионов и водорода в нем не обнаружено.

Из дифрактограмм, полученных при различных температурах (рис. 1а–1в), видно, что материал является однофазным и содержит наноразмерный диборид ниобия (пр. гр. $R\bar{6}/mmm$). Значимого количества примесных фаз не обнаружено. Параметры элементарной ячейки наночастиц NbB_2 (табл. 2) согласуются с результатами [30] и соответствуют дифракционной базе данных ICDD (PDF–2, Card 000–35–0742). Как было отмечено выше, повышение температуры реакции (1) способствует образованию наночастиц NbB_2 , однако при этом происходит увеличение их размера (табл. 3). По данным СЭМ, полученные в температурном интервале 873–1073 К наночастицы NbB_2 имеют различную форму, но преобладающая их часть имеет форму, близкую к сферической (рис. 2а–2в). Наночастицы NbB_2 заметно агрегированы, о чем свидетельствует сравнение их размеров из данных СЭМ и из величин удельной поверхности.

В табл. 3 сопоставлены средние размеры частиц (кристаллитов) NbB_2 , оцененные из данных СЭМ, профильного анализа дифрактограмм и величин удельной поверхности. Видно, что незави-

Таблица 2. Результаты исследования взаимодействия NbCl_5 с NaBH_4 по реакции (1) при различных температурах и времени в атмосфере аргона в ионных расплавах (мол. %) или без них

Ионный расплав	T , К	τ , ч	Химический состав*	Фазовый состав	a , нм	c , нм
KCl	1073	15	$\text{NbB}_{1.99}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3115	0.3278
KBr	1023	8	$\text{NbB}_{2.01}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3117	0.3271
	1073	15	$\text{NbB}_{2.00}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3125	0.3294
50NaCl–50KCl	948	10	$\text{NbB}_{1.99}\text{O}_{0.01}$	NbB_2^{**}	—	—
	1023	8	$\text{NbB}_{2.02}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3110	0.3281
	1073	8	$\text{NbB}_{2.01}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3107	0.3269
58LiCl–42KCl	873	10	$\text{NbB}_{2.02}\text{O}_{0.01}$	NbB_2^{**}	—	—
	923	8	$\text{NbB}_{1.99}\text{O}_{0.01}$	NbB_2^{**}	—	—
	1073	8	$\text{NbB}_{2.02}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3121	0.3290
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1073	8	$\text{NbB}_{2.01}\text{O}_{0.02}$	NbB_2	0.3105	0.3294
	—	923	—	NbB_2^{***}	0.3105	0.3277

* По данным РФЭС, кислород находится в поверхностных слоях наночастиц NbB_2 в виде оксидов ниобия (V) и бора [24].

** Периоды кристаллической решетки не рассчитывались ввиду недостаточного количества рефлексов.

*** Взаимодействие NbCl_5 с NaBH_4 по реакции (1) осуществлялось в отсутствие ионных расплавов [12].

Таблица 3. Средний диаметр наночастиц NbB_2 , полученных при взаимодействии NbCl_5 с NaBH_4 по реакции (1) в ионных расплавах (мол. %) или без них при различных температурах

Ионный расплав	T , К	$D_{\text{ср}}$, нм (СЭМ)	Размер ОКР, нм	$D_{\text{ср}}$, нм (из данных $S_{\text{уд}}$)
58LiCl–42KCl	873	~12	~3	~16($S_{\text{уд}} = 53 \text{ м}^2/\text{г}$)
50NaCl–50KCl	1023	~17	~9	~20($S_{\text{уд}} = 43 \text{ м}^2/\text{г}$)
KBr	1073	~17	~10	~19($S_{\text{уд}} = 45 \text{ м}^2/\text{г}$)
	—	923	~50–60*	—

* Наностержни диаметром 50–60 и длиной 600 нм [12].

симо от природы ионного расплава средний размер частиц (кристаллитов) NbB_2 определяется температурой синтеза и составляет от 12 до 17 нм. Применение ионных расплавов в реакции (1) позволяет получать не наностержни, а близкие к сферическим наночастицы NbB_2 меньшего размера при более низкой температуре и меньшем времени взаимодействия компонентов по сравнению с рассмотренными выше твердофазными

реакциями в отсутствие ионного расплава, например [12].

Термографические исследования, проведенные в атмосфере аргона в температурном интервале 293–1273 К, указывают на то, что наночастицы NbB_2 не испытывают физико-химических превращений, связанных с выделением, поглощением тепла или изменением массы, а также сохраняют фазовый состав (рис. 1г) и морфологию (рис. 2г).

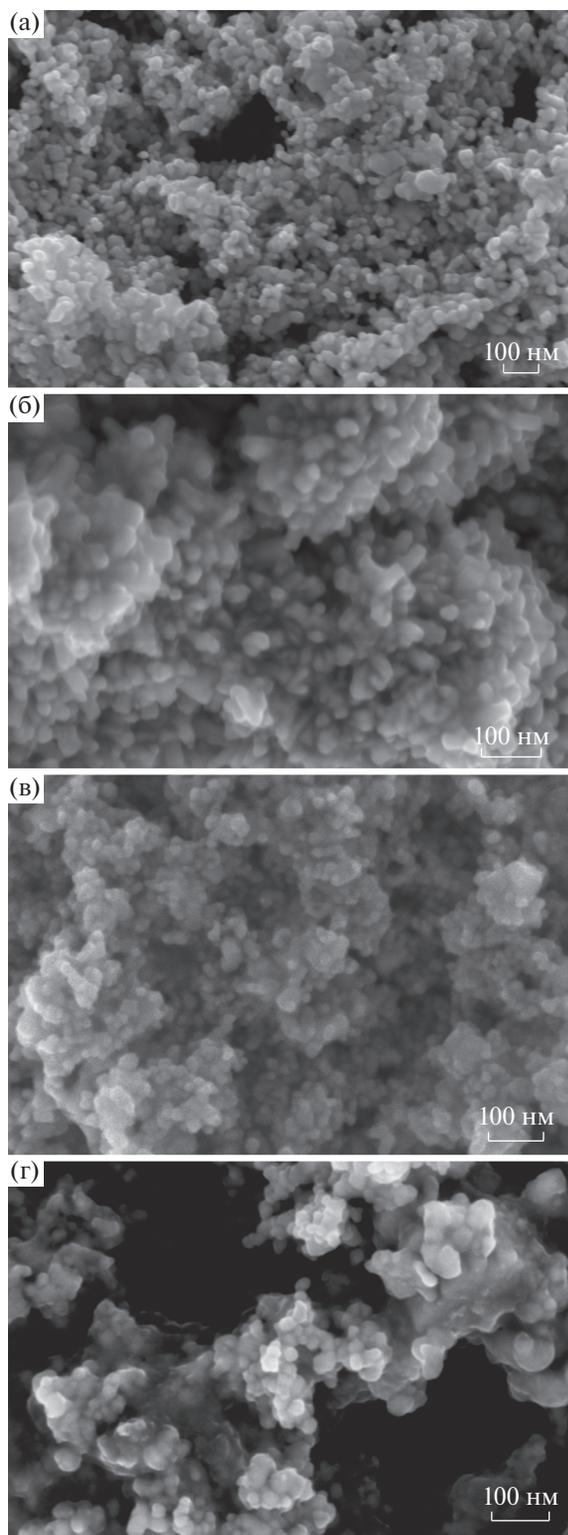


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночастиц NbB_2 , полученных при 1073 К в ионном расплаве KBr (а), при 1023 К в ионном расплаве (мол. %) 50 NaCl –50 KCl (б), при 873 К в ионном расплаве 58 LiCl –42 KCl (в) и подвергнутых термообработке до 1273 К (г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ионных расплавов различного химического состава при взаимодействии предварительно активированных механохимическим способом порошков NbCl_5 и NaBH_4 , взятых в мольном соотношении 1 : 2,4, при температурах 873–1073 К и времени реакции 8–15 ч в атмосфере аргона позволяет получать близкие к сферическим наночастицы диборида ниобия со средним размером ~ 12 –17 нм в более мягких условиях, чем при отсутствии расплавов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ИПХФ РАН и ИСМАН РАН, номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 и FFSZ-2022-0009 соответственно.

Использовалось оборудование АЦКП ИПХФ РАН и ЦКП ИСМАН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Metallurgy, 1991. 368 с.
2. Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
3. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Челябинск: Metallurgy, 1989. 367 с.
4. Прохоров А.М., Лякишев Н.П., Бурханов Г.С., Деметьев В.А. Высококачественные бориды переходных металлов – перспективные материалы современной техники // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 11. С. 1365–1371.
5. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
6. Matsudaira T., Itoh H., Naka S. Synthesis of Niobium Boride Powder by Solid – State Reaction between Niobium and Amorphous Boron // J. Less-Common Met. 1989. V. 155. № 2. P. 207–214. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90229-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90229-4)
7. Кравченко С.Е., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Шилкин С.П. Синтез наночастиц диборида ниобия взаимодействием аморфного бора с ниобием в ионных расплавах KCl и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 2. С. 326–328.
8. Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Иванов А.В., Шилкин С.П. Синтез и термоокислительная устойчивость наноразмерного

- диборида ниобия // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1063–1072.
9. *Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G.* On the Borothermic Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // *J. Less Common Met.* 1968. V. 15. P. 259–267.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90184-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90184-7)
 10. *Jha M., Ramanujachary K.V., Lofland S.T., Gupta G., Ganguli A.K.* Novel Borothermic Process for the Synthesis of Nanocrystalline Oxides and Borides of Niobium // *J. Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 7879–7888.
<https://doi.org/10.1039/c1dt10468c>
 11. *Maeda H., Yoshikawa T., Kusakabe K., Morooka S.* Synthesis of Ultrafine NbB₂ Powder by Rapid Carbothermal Reduction in a Vertical Tubular Reactor // *J. Alloys Compd.* 1994. V. 215. P. 127–334.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90829-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90829-X)
 12. *Gai P., Yang Z., Shi L., Chen L., Zhao A., Gu Y., Qian Y.* Low Temperature Synthesis of NbB₂ Nanorods by a Solid – State Reaction Route // *Mater. Lett.* 2005. V. 59. P. 3550–3552.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.051>
 13. *Ma J., Du Y., Wu M., Li G., Feng Z., Guo M., Sun Y., Song W., Lin M., Guo X.* A Simple Inorganic – Solvent Route to Nanocrystalline Niobium Diboride // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 468. P. 473–476.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.021>
 14. *Portehaut D., Devis S., Beaunier P., Gervais C., Giordano C., Sanchez C., Antonietti M.* A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals // *Angew. Chem.* 2011. V. 50. P. 3262–3265.
<https://doi.org/10.1002/ange.201006810>
 15. *Jothi P.R., Yubuta K., Fokwa B.P.T.* A Simple, General Synthetic Route toward Nanoscale Transition Metal Borides // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 14. P. 1704181-1–1704181-6.
<https://doi.org/10.1002/adma.201704181>
 16. *Jafari M., Tajizadegan H., Golabgir M.H., Chami A., Torabio O.* Investigation on Mechanochemical Behavior of Al/Mg–B₂O₃–Nb System Reactive Mixtures to Synthesize Niobium Diboride // *J. Refract. Met. Hard Mater.* 2015. V. 50. P. 86–92.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.10.017>
 17. *Balci Ö., Ađaođullari D., Övecogđlu M.L., Duman I.* Synthesis of Niobium Borides by Powder Metallurgy Methods using Nb₂O₅, B₂O₃ and Mg Blends // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2016. V. 26. P. 747–758.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64165-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64165-1)
 18. *Motojima S., Sugiyama K., Takahashi Y.* Chemical Vapor Deposition of Niobium Diboride (NbB₂) // *J. Cryst. Growth.* 1975. V. 30. P. 233–239.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90094-9)
 19. *Gupta A., Singhal V., Pandey O.P.* Facile in-situ Synthesis of NbB₂ Nanoparticles at Low Temperature // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 736. P. 306–313.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.257>
 20. *Кравченко С.Е., Торбов В.И., Шилкин С.П.* Наноразмерный диборид циркония: синтез, свойства // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 4. С. 546–549.
 21. *Andrievski R.A., Kravchenko S.E., Shilkin S.P.* Some Properties of Ultrafine Zirconium Boride Powders and Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994. V. 10. P. 198–199.
 22. *Cheng Y., Choi S., Watanabe T.* Synthesis of Niobium Boride Nanoparticle by RF Thermal Plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2013. V. 441. 012031.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/441/1/012031>
 23. *Chen B., Yang L., Heng H., Chen J., Zhang L., Xu L., Qian Y., Yang J.* Additive – Assisted Synthesis of Boride, Carbide and Nitride Micro/Nanocrystals // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 194. P. 219–224.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.032>
 24. *Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Иванов А.В., Шилкин С.П.* Образование наночастиц диборида ниобия при взаимодействии пентахлорида ниобия с борогидридом натрия в ионных расплавах галогенидов щелочных металлов // *Журн. общ. химии.* 2022. Т. 92. № 2. С. 312–316.
 25. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. № 8. С. 1249–1252.
 26. *Семененко К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Волкова Л.С., Мозгина Н.Г.* Взаимодействие некоторых интерметаллических соединений, образованных редкоземельными металлами и металлами триады железа, с азотом в присутствии водорода // *Журн. общ. химии.* 1987. Т. 57. № 4. С. 729–732.
 27. *Болгар А.С., Сербова М.И., Фесенко В.В., Серебрякова Т.И., Исаева Л.П.* Высокотемпературная энтропия и теплоемкость диборида ниобия // *Теплофизика высоких температур.* 1980. Т. 18. № 6. С. 1180–1183.
 28. *Burgess D.R., Jr.* Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database № 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg: National Inst of Standards and Technology.
<https://doi.org/10.18434/T4D303>
 29. *Дымова Т.Н., Елисеева Н.Г., Михеева В.И.* Термографическое изучение гидридобората натрия и некоторых родственных веществ // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12. № 9. С. 2317–2320.
 30. *Диаграммы состояния двойных металлических систем.* Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

УДК 546.883.261+661.666

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ $TaCl_5$ С АЦЕТИЛЕНОМ В БЕНЗОЛЕ – КАТАЛИЗАТОРА ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ АЛКИНОВ

© 2022 г. Е. Г. Ильин¹, *, А. С. Паршаков¹, А. Ю. Тетерин², К. И. Маслаков³, В. Г. Яржемский¹, Ю. А. Тетерин^{2,3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены продукты реакции $TaCl_5$ с C_2H_2 в бензоле состава $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$ – гетерогенные катализаторы циклотримеризации алкинов. Катализатор представляет собой сферические наночастицы среднего диаметра 70 нм. По данным РФЭС, элементный состав поверхности – $TaCl_{1.80}C_{28}O_3$. Величины энергий связи (E_b) $4f_{7/2}$ - и $5p_{3/2}$ -электронов тантала, равные 26.3 и 37.2 эВ, указывают на степень окисления тантала $5+$ на поверхности образца. После травления ионами Ag^+ наряду с Ta^{5+} наблюдались линии электронов $Ta 4f_{7/2}$ и $5p_{3/2}$ с $E_b = 23.8$ и 34.6 эВ соответственно, что свидетельствует о степени окисления тантала в активном катализаторе $3+$. Линия $Cl 2p$ электронов состоит из двух перекрывающихся дублетов с энергиями 198.7 и 200.1 эВ, что обусловлено наличием мостиковых и концевых ионов хлора в каталитически активном комплексе. Энергия связи $E_b(Cl 1s) = 284.2$ эВ соответствует циклическим ненасыщенным углеводородам с сопряженными связями в углеводородной матрице. Катализатор устойчив при высоком вакууме и не заряжается под пучком рентгеновского излучения, что характеризует его слабые диэлектрические свойства.

Ключевые слова: $TaCl_5$, C_2H_2 , СЭМ, ИК-спектроскопия, РФЭС

DOI: 10.31857/S0002337X22070090

ВВЕДЕНИЕ

Моно- и биядерные комплексы ниобия(III) и тантала(III) – $[MX_3(L_3)]$ и $[M_2X_6(L_3)]$ ($X = Cl, Br, I$; $L = OC_4H_8, SO_4H_8$ и M_2S) – гомогенные катализаторы циклотримеризации алкинов [1–4]. Гетерогенными катализаторами стереоселективной циклотримеризации ацетилена и замещенных алкинов $HC\equiv CR$ ($R, R' = H, R$) являются нестехиометрические продукты реакции $NbCl_5$ и $TaCl_5$ с ацетиленом [5, 6]. Это мелкодисперсные вещества темно-синего цвета, практически не растворимые в органических растворителях и разлагающиеся при нагревании, сведения о них ограничены изучением состава [6]. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучены элементный и ионный составы поверхности катализатора $NbCl_{2\pm 0.1}(C_nH_n)$ ($n = 10–12$) [7]. На основании величин энергий связи электронов ниобия $E_b(Nb 3d_{5/2}) = 203.8$ и 204.2 эВ образцов после травления поверхности катионами аргона сделано заключение, что степень окисления нио-

бия в катализаторе $2+$ или $3+$. Относительно узкая линия в спектре $C 1s$ -электронов свидетельствует об эквивалентности атомов углерода в органической части катализатора, а величина $E_b(C 1s) = 284.0$ эВ близка к энергии связи в циклических ненасыщенных углеводородах с сопряженными двойными связями. Линии Cl представляли собой два перекрывающихся дублета с энергиями связи $Cl 2p_{3/2}$ -электронов, равными 198.7 и 200.1 эВ, что свидетельствовало о наличии концевых и мостиковых атомов хлора в каталитически-активном комплексе. На основании полученных данных был сделан вывод, что катализатор представляет собой композит, содержащий металлорганические кластеры низших хлоридов ниобия в органической матрице, представляющей собой циклические ненасыщенные углеводороды с сопряженными двойными связями [7].

Метод MALDI-TOF масс-спектрометрии оказался эффективным при изучении катализатора линейной олигомеризации ацетилена – продук-

тов реакции MoCl_5 с C_2H_2 в бензоле состава, близкого $\text{MoCl}_2(\text{C}_{30}\text{H}_{30})$. Было показано, что каталитически активными центрами являются наноразмерные 13-атомные металлорганические кластеры низших хлоридов молибдена [8]. При изучении катализатора $\text{NbCl}_{2 \pm 0.1}(\text{C}_n\text{H}_n)$ ($n = 10-12$) методом MALDI TOF масс-спектрометрии в режиме регистрации отрицательных ионов были идентифицированы неизвестные ранее кластеры оксохлоридов ниобия, образующиеся вследствие активного взаимодействия мелкодисперсного катализатора с кислородом и влагой воздуха в процессе пробоподготовки [9].

Несмотря на то что соединения тантала гораздо менее склонны к процессам гидролиза, применение этого метода при изучении $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ – нестехиометрических продуктов реакции TaCl_5 с C_2H_2 в бензоле, также не позволило установить состав металлорганического каталитически активного комплекса тантала, были идентифицированы семейства и ряды неизвестных ранее кластеров оксохлоридных анион-радикалов $[\text{Ta}_n\text{O}_x\text{Cl}_y]^-$ ($n = 1-10$) [10].

Цель настоящей работы – комплексное исследование танталового катализатора состава $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$, продукта реакции TaCl_5 с ацетиленом в бензоле, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-спектроскопии и РФЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования. В качестве исходного использовали TaCl_5 особой степени чистоты (LANXIT) и высокочистый ацетилен. Бензол предварительно осушали перегонкой над металлическим натрием. Ацетилен очищали от органических примесей и влаги пропусканием через олеум и склянку Тищенко с P_2O_5 .

Состав продуктов реакции изучали с использованием СЭМ (Carl Zeiss), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments (ЦКП ИОНХ РАН).

РФЭС образца $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ были получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Center for Collective Use of the Moscow State University) с использованием монохроматического AlK_α -излучения ($h\nu = 1486.6$ эВ) при 150 Вт рентгеновской пушки при давлении 1.3×10^{-7} Па и комнатной температуре. Измельченный порошок шпателем наносили на поверхность двухстороннего проводящего скотча и придавливали. После этого излишек порошка стряхивали. В результате образовывался плотный, относительно толстый слой, что исключало появление линий материала подложки в спектре изучаемого образца. Площадь поперечного сечения пучка была 300×700 мкм². Калибровка спектрометра проведена относительно

положения пиков Au $4f_{7/2}$ (83.96 эВ) и Cu $2p_{3/2}$ (932.62 эВ) для чистых золота и меди. Спектры получены в энергетическом постоянном окне с использованием энергии прохождения 20 эВ, шаг 0.05 эВ. Разрешение спектрометра, измеряемое как полная ширина на полувысоте (FWHM Г, эВ) максимума линии Au $4f_{7/2}$ -электронов была меньше 0.65 эВ. Энергии связи были измерены относительно E_b C 1s-электронов насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности образца. В этой шкале энергия связи C 1s-электронов равна 285.0 эВ. Ошибка в определении энергии связи электронов и ширины линий не превышала ± 0.1 эВ, а погрешности в определении относительной интенсивности линии $\pm 10\%$. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитался по методу Ширли [11]. Спектры были получены как для исходного образца, так и для образца после травления его поверхности ионами аргона. Травление поверхности образца проведено катионами Ar^+ при напряжении $U = 2$ кВ и токе $I = 50$ мкА в течение 45 с. Скорость травления по глубине для SiO_2 равна 7–10 нм/мин. Были получены обзорные спектры в диапазоне энергий связи от 0 до 1250 эВ, спектры валентной зоны от 0 до 50 эВ и спектры Ta $4d$, $4s$ -, Cl $2p$ -, O $1s$ - и C $1s$ -электронов. Образец под действием рентгеновского излучения практически не заряжался (до 0.2 эВ), что позволяет считать его слабым диэлектриком.

Был проведен элементный количественный анализ поверхности (глубина ~ 5 нм [12]), основанный на том, что интенсивность линии спектра пропорциональна количеству атомов в исследуемом образце. Использовано следующее соотношение: $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$, где n_i/n_j – относительная концентрация исследуемых атомов, S_i/S_j – относительная интенсивность линий спектра, k_j/k_i – относительный экспериментальный коэффициент чувствительности. Использованы следующие коэффициенты чувствительности по отношению к электронам углерода C 1s: 1.00 (C 1s), 2.81 (O 1s), 0.12 (O 2s), 3.21 (Cl 2p), 11.09 (Ta 4f), 18.55 (Ta 4d), 0.88 (Ta 4s).

Синтез танталового катализатора. Для синтеза исходных продуктов через насыщенный раствор TaCl_5 в бензоле (0.0174 моль/л) пропускали ацетилен со скоростью ~ 3 л/ч до прекращения выделения HCl. Через несколько минут после начала пропускания ацетилена первоначально желтый раствор зеленел, что свидетельствовало о снижении степени окисления тантала до 4+, и одновременно наблюдалось выделение HCl. Затем начинали появляться тонкодисперсные темно-синие частицы – комплексы тантала 3+ в зеленом растворе. При дальнейшем пропускании ацетилена их содержание возрастало, раствор начинал разогреваться и превращался в гель. Температура рас-

твора не снижалась, пока пропускание ацетилена продолжалось, т.е. темно-синее вещество являлось активным катализатором экзотермической реакции циклотримеризации ацетилена. Осадок темно-синего цвета отделяли, промывали растворителем и высушивали под вакуумом до постоянного веса. По данным химического анализа, состав полученных продуктов отвечал формуле $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение катализатора методами СЭМ и ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлена морфология поверхности композита, изученная методом СЭМ. Композит представляет собой однородное вещество темно-синего цвета с частицами сферической формы со средним диаметром 70 нм.

ИК-спектры катализатора приведены на рис. 2 и 3. В спектре, снятом в суспензии CCl_4 (рис. 2), отчетливо видны интенсивные полосы поглощения деформационных колебаний $C-H$ -связей (при 1410, 1294 cm^{-1}). Линия при 1588 cm^{-1} соот-

ветствует колебанию двойных углеродных связей $C=C$.

Полосы поглощения в области 1030 cm^{-1} могут быть связаны с присутствием фрагментов $Ta=O$, возникающих вследствие частичного окисления образцов во время пробоподготовки. В ИК-спектрах, снятых в вазелиновом масле (рис. 3), проявляются линии связей $C-Cl$ (757 cm^{-1}), что может быть обусловлено с внедрением ацетилена по связи металл-хлор в ходе реакции $TaCl_5$ с C_2H_2 .

Полосы поглощения при 1598 cm^{-1} отражают наличие двойных связей $C=C$, а линия при 472 cm^{-1} относится к связям $Ta-C$ [13].

Изучение катализатора методом РФЭС. При использовании метода РФЭС информация о свойствах вещества может быть получена на основании структуры спектров остовных электронов [14], электронов внешних (от 0 до ~13 эВ, ВМО) и внутренних (от ~13 до ~50 эВ, ВВМО) молекулярных орбиталей [15, 16]. При этом рассматриваются не только химические сдвиги и интенсивности линий электронов, но и характеристики сложной структуры спектров.

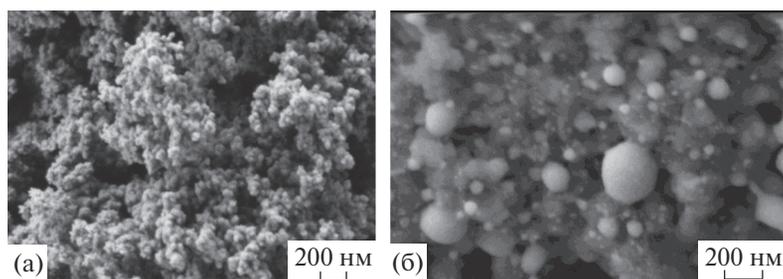


Рис. 1. СЭМ-снимки поверхности катализатора $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$.

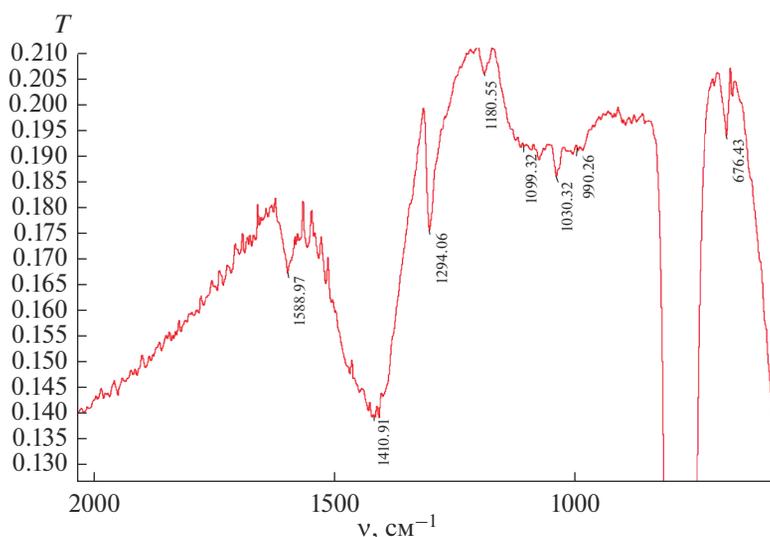


Рис. 2. ИК-спектр катализатора $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$ (суспензия в CCl_4).

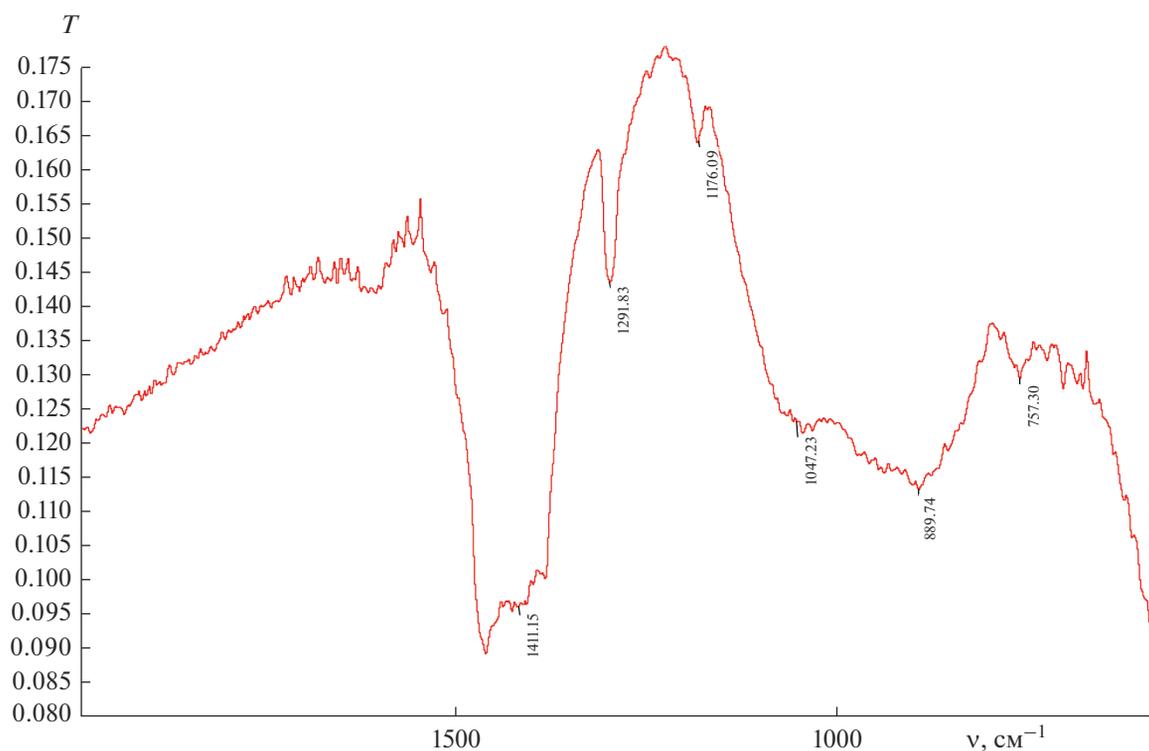


Рис. 3. ИК-спектр катализатора $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ (вазелиновое масло).

В обзорном РФЭС поверхности композита $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ наблюдаемые линии соответствуют элементам композита и кислороду, присутствующему на поверхности образца в результате контакта с кислородом и влагой воздуха (рис. 4). Других элементов в заметных количествах (до 0.5 ат. %) в образце не обнаружено (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены некоторые данные РФЭС оксидов и других соединений тантала.

Линии электронов ВМО и ВВМО расположены в области энергий от 0 до ~50 эВ. Для образца $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ такие спектры до и после травления ионами Ar^+ представлены на рис. 5.

В низкоэнергетической области при 4.8, 6.5 и 8.0 эВ наблюдаются максимумы линий электронов ВМО, образованных в основном внешними валентными $\text{Ta } 5d$ -, $\text{Cl } 3p$ -, $\text{C } 2p$ - и $\text{O } 2p$ -электронами (табл. 1). Линии в области ~13–~50 эВ отражают структуру электронов ВВМО, в основном обусловленных $\text{Cl } 3s$ -, $\text{O } 2s$ -, $\text{C } 2s$ -, $\text{Ta } 5p$ - и $4f$ -атомными орбиталями (АО). Линия $\text{C } 2s$ -электронов имеет малую интенсивность и наблюдается справа от линии $\text{Cl } 3s$ -электронов (рис. 5а). Следует отметить, что величины сечений фотоэффекта $\text{O } 2s$ - и особенно $\text{Cl } 3s$ -электронов значительно превосходят соответствующую величину для $\text{C } 2s$ -электронов [17]. Максимумы этих линий наблюдаются при 15.6 эВ для $\text{Cl } 3s$ - и при 22.0 эВ для $\text{O } 2s$ -электронов (рис. 5).

Спектры $\text{Ta } 4f$ - и $\text{Ta } 5p$ -электронов композита $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ могут быть использованы для оценки степени окисления тантала, если предположить, что эти электроны слабо участвуют в образовании химической связи. Наблюдаемые величины энергий связи электронов тантала ($E_b(\text{Ta } 4f_{7/2}) = 26.3$ эВ и $E_b(\text{Ta } 5p_{3/2}) = 37.2$ эВ) и Ta_2O_5 (табл. 1) практически совпадают, поэтому можно заключить, что на поверхности образца до травления катионами аргона тантал находится в степени окисления 5+. Это совпадает с результатами масс-спектрометрии [10], показавшими образование оксохлоридов тантала(V), и объясняется активным взаимодействием пористых наноразмерных частиц образца с кислородом и влагой воздуха в процессе пробоподготовки.

После травления поверхности образца катионами аргона (рис. 5б) в области спектров ВВМО $\text{Ta } 4f$ - и $\text{Ta } 5p$ -электронов, наряду с ранее наблюдаемыми, появляются линии в области несколько меньших энергий, сдвинутые на $\Delta E_b = \sim 2.5$ эВ: $E_b(\text{Ta } 4f_{7/2}) = 23.8$ эВ и $E_b(\text{Ta } 5p_{3/2}) = 34.6$ эВ (табл. 1), отнесенные нами к ионам тантала в степени окисления 3+, продуктов реакции TaCl_5 с C_2H_2 – каталитически активных комплексов. Отметим, что менее интенсивный максимум $\text{Ta } 5p$ -электронов тантала(III) наблюдался и в спектре образца до травления (рис. 5а).

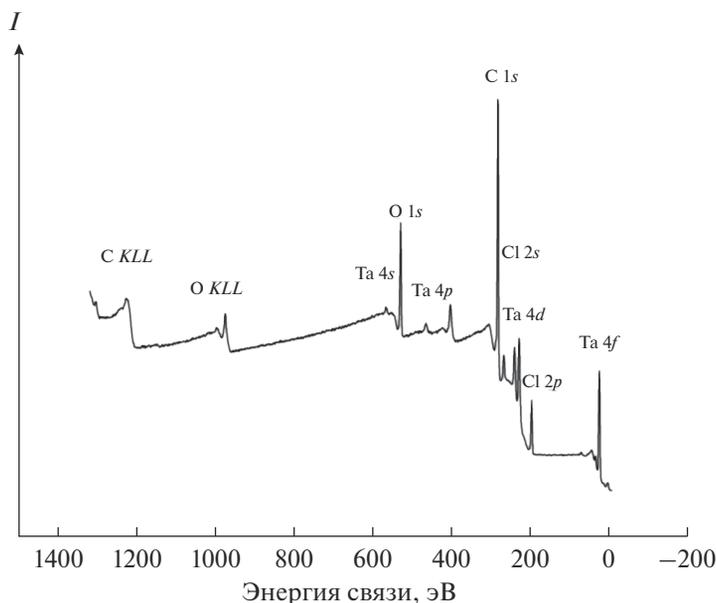


Рис. 4. Обзорный РФЭС катализатора $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$.

Спектры РФЭС основных электронов (от ~50 до 1250 эВ). Основным электронам в спектрах отвечает область энергий от ~50 до 1250 эВ. На рис. 6 представлены РФЭС Ta 4d- и Ta 4s-электронов композита. Спектр Ta 4d-электронов представляет собой характерный дублет широких линий с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl} = 11.7$ эВ и энергией Ta 4d_{5/2}-электро-

нов, равной 230.3(4.0) эВ (рис. 6а), что несколько выше значения 229.6 эВ для Ta_2O_5 [17].

Величина энергии связи Ta 4s-электронов равна 567.7(6.5) эВ, что также больше значения 566.6 эВ [18] для Ta_2O_5 . Увеличение энергий Ta 4d- и Ta 4s-электронов, по нашему мнению, можно объяснить образованием на поверхности оксохлоридов тантала. Следует отметить, что относительно

Таблица 1. Энергии связи электронов E_b и ширины линий Γ элементов поверхности образца катализатора и (для сравнения) некоторых ранее изученных соединений тантала

Образец	E_b^* , эВ (Γ , эВ)					
	MO	Ta 4f _{7/2}	Ta 5p _{3/2}	Cl 2p _{3/2}	O 1s	C 1s
Исходная поверхность катализатора	4.8 (2.2)	26.3 (1.3)	37.2 (2.5)	198.6 (1.6)	530.5 (1.5)	284.2 (1.7)
	6.5 (2.2)					
	8.0 (2.5)					
	15.6 (2.4)					
	22.0 (2.5)					
После обработки ионами Ag^+	1.1 (2.5)	23.8 (2.4)	34.6 (2.5)	198.5 (1.6)	530.7 (1.5)	284.2 (1.8)
	5.3 (2.5)					
	8.0 (2.5)					
	16.0 (2.5)					
Ta**		21.6	32.7			
TaC		23.6 (0.9)	34.7			284.3 (1.0)
TaC _{0.95} **		23.5	34.6			
Ta ₂ O ₅ **		26.5	37.3			
TaCl ₅ **		27.3	38.4			

* Энергии связи приведены в шкале, для которой $E_b(C\ 1s) = 285.0$ эВ (насыщенные углеводороды).

** База данных РФЭС [17].

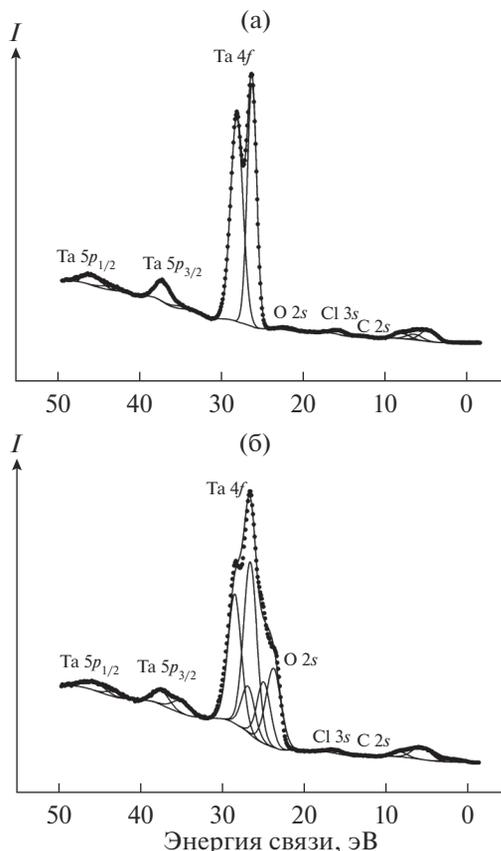


Рис. 5. РФЭС валентных электронов катализатора $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$: а – исходный образец, б – после травления поверхности Ag^+ .

большие величины ширин линий для Ta 4d- и Ta 4s-электронов затрудняют корректное определение различных ионов и энергий связи их электронов.

Можно предположить, что в спектрах Ta 4s- и Ta 5s-электронов в наиболее простой форме может проявляться мультиплетное расщепление, если присутствуют неспаренные Ta 5dⁿ-электроны. Это должно приводить к расщеплению линий на две компоненты, как это наблюдается в спектрах соединений 3d-металлов [19].

Мультиплетное расщепление ΔE_{ms} (Ta 4s или Ta 5s) для атома Ta 5d³6s² пропорционально обменному интегралу $G^l(n^1s, ns)$ ($\langle 4s5d|U|5d4s \rangle = 0.41$ эВ или $\langle 5s5d|U|5d5s \rangle = 4.51$ эВ) и числу неспаренных электронов N :

$$\Delta E_{ms} = (2S + 1)/(2l + 1)G^l(n^1s, ns) \text{ или}$$

$$\Delta E_{ms} = (n + 1)/(2l + 1)G^l(n^1s, ns), \text{ где } 2S = N.$$

$I_1 : I_2 = (S + 1)/S = (N + 2)/N$, где I_i – интенсивности компонент.

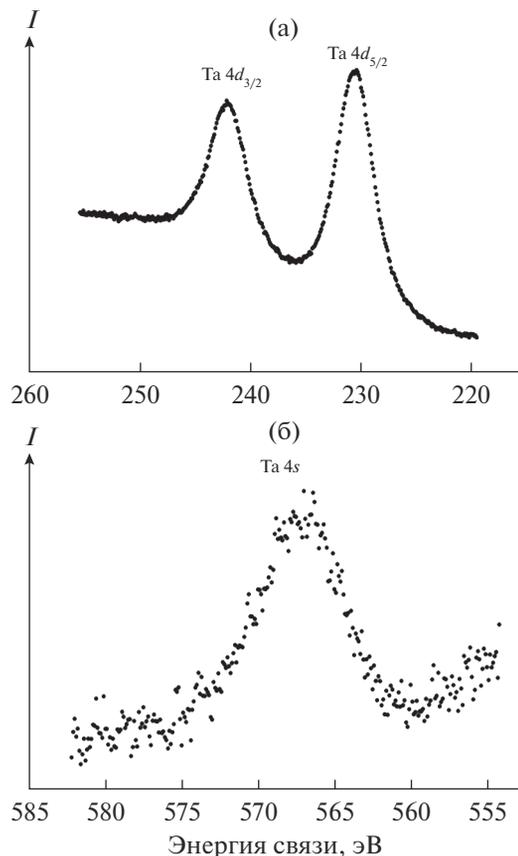


Рис. 6. РФЭС Ta 4d- (а) и Ta 4s- (б) электронов катализатора $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$.

Например, для иона $\text{Ta}^{2+}(5d^3)$ $\Delta E_{ms}(\text{Ta } 5s) = 3.61$ эВ и $I_1 : I_2 = 1.67$; $\Delta E_{ms}(\text{Ta } 4s) = 0.33$ эВ и $I_1 : I_2 = 1.67$, а для иона $\text{Ta}^{5+}(5d^0)$ мультиплетное расщепление должно отсутствовать.

Поскольку значение обменного интеграла $\langle 4s5d|U|5d4s \rangle = 0.41$ эВ на порядок меньше величины $\langle 5s5d|U|5d5s \rangle = 4.51$ эВ, это может привести к незначительному расщеплению (0.33 эВ) линии Ta 4s-электронов.

Расщепление линии Ta 5s-электронов может быть значительным. Однако в спектре этих электронов может проявляться динамический эффект из-за возникновения дополнительного двухдырочного (Ta 5s²5p⁴5dⁿ⁺¹) конечного состояния, которое будет взаимодействовать с основным однодырочным конечным состоянием (Ta 5s¹5p⁶5dⁿ), что приведет к усложнению общей структуры спектра [20]. К сожалению, небольшая величина сечения фотоэффекта для Ta 5s-электронов ограничивает возможности получения спектра с удовлетворительной статистикой при энергии возбуждения рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 эВ). Однако с увеличением интенсивности энергии

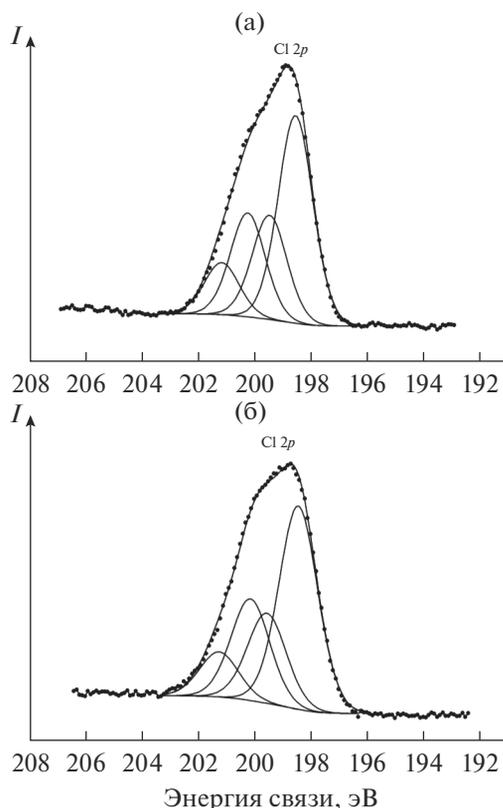


Рис. 7. РФЭС Cl 2*p*-электронов катализатора $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$ до (а) и после травления (б).

возбуждения такой спектр может быть получен с удовлетворительной статистикой.

Несмотря на то что сечение фотоэффекта Ta 4*s*-электронов значительно больше соответствующей величины для Ta 5*s*-электронов, из-за малой величины расщепления (0.33 эВ) и относительно большой полуширины линии $\Gamma(Ta\ 4s) = 6.5$ эВ нельзя корректно измерить величину такого расщепления. Отметим, что в отличие от 3*d*-электронов 5*d*-электроны более делокализованы и спин-орбитальное взаимодействие между ними сильнее, чем между 3*d*-электронами, что должно приводить к размытию структуры расщепления. Поэтому параметры мультиплетного расщепления Ta 4*d*- и Ta 4*s*-электронов трудно использовать для определения степени окисления 5*d*-переходных металлов, кроме случая иона $Ta^{5+}(5d^0)$, когда должна наблюдаться одиночная линия.

Известно, что травление поверхности ионами Ag^+ разрушает химические связи соединений на поверхности образца и приводит к удалению поверхностного слоя [5]. В настоящей работе поверхность образца была обработана ионами Ag^+ . В результате снятия поверхностного слоя относительная концентрация продуктов гидролиза — оксохлоридов тантала(V) уменьшалась и проявля-

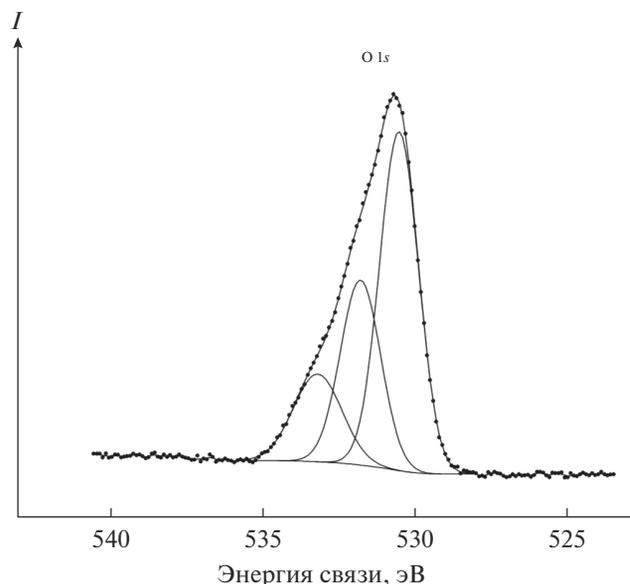


Рис. 8. РФЭС O 1*s*-электронов катализатора $TaCl_{3.7}C_{15}H_{22}$.

лись линии тантала каталитически-активного комплекса в степенях окисления 2+ или 3+. Последнее является более вероятным, поскольку известные моно- и биядерные каталитически-активные комплексы ниобия и тантала имеют степень окисления 3+ [1–4]. Относительная концентрация углерода, кислорода и хлора по отношению к танталу после снятия поверхностного слоя уменьшается [1, 2].

В спектре Cl 2*p*-электронов катализатора до травления (рис. 7а) наблюдаются два дублета с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl} = 1.7$ эВ и энергией связи $E_b(Cl\ 2p_{3/2}) = 198.6(1.6)$ и $200.3(1.6)$ эВ (табл. 1). Это связано с двумя химическими состояниями ионов хлора, например мостиковыми и концевыми в каталитически-активном комплексе Ta.

После травления образца Ag^+ концентрация ионов хлора по отношению к танталу уменьшается от 1.80 до 1.08 (составы поверхности I и II — см. ниже), но структура спектра мало изменяется (табл. 1, рис 7б).

Спектр O 1*s*-электронов исходного образца катализатора (рис. 8) представляет собой асимметричную линию, что свидетельствует о присутствии ионов кислорода в различных химических состояниях, отнесенных нами к Ta=O (530.5 эВ), Ta–O–Ta, Ta–OH (531.8 эВ) и H₂O (533.2 эВ) (табл. 1).

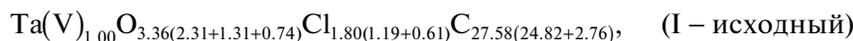
После травления Ag^+ концентрация ионов кислорода уменьшается по отношению к танталу (составы поверхности I и II — см. ниже), но структура спектра мало изменяется.

В спектре C 1s-электронов (рис. 9, табл. 1) основной является относительно узкая интенсивная симметричная линия при 284.2(1.7) эВ, которую мы отнесли к электронам сопряженных связей $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ полиароматической углеводородной органической матрицы.

Линия при 285.7(1.7) эВ отнесена к электронам атомов углерода концевых групп $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{CH}_3$ (насыщенных углеводородов). Слабые линии при 289.0 (1.8) и 290.7(1.8) эВ мы отнесли к электронам атомов углерода, связанных с атомами кис-

лорода $-\text{C}=\text{O}$. В результате травления образца ионами Ag^+ наблюдается уменьшение интенсивности линий C 1s-электронов (см. ниже составы поверхности I и II).

Количественный элементный и ионный анализ. На основании интенсивностей компонентов линий отдельных элементов, с учетом относительных коэффициентов чувствительности, был проведен элементный и ионный анализ поверхностей (I) и (II) и суммарных концентраций каждого элемента относительно тантала ($\text{Ta } 4d_{5/2}$):



На основании полученных данных можно заключить, что поверхностный состав исходного композита, в допущении состава углеводородной матрицы C_nH_n , отвечает формуле $\text{Ta(V)}\text{Cl}_{1.8}\text{C}_{27.58}\text{H}_{27.58}\text{O}_{2.08}$. Углеводородная полиацетиленовая матрица представляет собой структуры с сопряженными связями $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.

После травления катионами аргона на поверхности образца уменьшается содержание хлора и углерода и состав отвечает формуле $\text{Ta(III)}_{0.45}\text{Ta(V)}_{0.55}\text{Cl}_{1.08}\text{C}_{17.68}\text{H}_{17.68}\text{O}_{2.08}$. Уменьшение содержания углерода может быть следствием испарения углеводородов, а уменьшение содержания хлора — диспропорционирования оксохлоридов тантала на Ta_2O_5 и TaCl_5 с испарением последнего под действием потока катионов Ar^+ . Интересно отметить, что установленный при изу-

чении этого продукта методом LDI масс-спектрометрии [9], состав кластерных анион-радикалов тантала в рядах $\text{Ta}_n\text{O}_x\text{Cl}_y$ ($n = 2-10$) отличается на группу TaO_2Cl .

Изученное вещество устойчиво в высоком вакууме и слабо (до 0.2 эВ) заряжается под пучком рентгеновского излучения, что характеризует его как слабый диэлектрик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно заключить, что катализатор тримеризации ацетилена — продукт реакции TaCl_5 с C_2H_2 — представляет собой сферический нанокластер среднего диаметра 70 нм, содержащий металлоорганические кластеры низших хлоридов тантала в углеводородной матрице — высокомолекулярные циклические углеводороды с сопряженными связями. Степень окисления тантала в каталитически активном комплексе катализатора 3+.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, гос. номер № 01201353365.

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hartung J.B., Jr., Pederson S.F. Synthesis and Characterization of Trihaloniobium Alkyne Complexes // *Organometallics*. 1990. V. 9. № 5. P. 1414–1417. <https://doi.org/10.1021/om00119a010>
2. Oshiki T., Takai K. Jpn. Kokai Tokkyo Koh. 2002. Art. 2002–60354.
3. Cotton F.A., Hall W.T. Reactions of Niobium(III) and Tantalum(III) Compounds with Acetylenes. 4. Polymerization of Internal Acetylenes // *Macromolecules*.

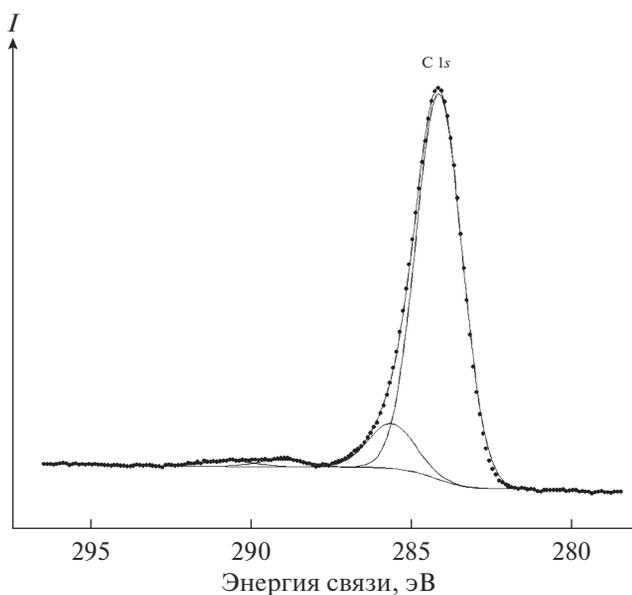


Рис. 9. РФЭС C 1s-электронов катализатора $\text{TaCl}_{3.7}\text{C}_{15}\text{H}_{22}$.

1981. V. 14. № 2. P. 233–236.
<https://doi.org/10.1021/ma50003a001>
4. *Takeya M., Fujihara T., Kasaya T., Nagasawa A.* Dinuclear Niobium(III) Complexes $\{[NbCl_2(L)]_2(\mu-Cl)_2(\mu-L)\}$ (L = Tetrahydrothiophene, Dimethyl Sulfide): Preparation, Molecular Structures, and the Catalytic Activity for the Regioselective Cyclotrimerization of Alkynes // *Organometallics*. 2006. V. 25. P. 4134–4136.
<https://doi.org/10.1021/om0601100>
 5. *Lachmann G., Plessis J.A.K., Toit C.J.* The Role of Niobium(V) Chloride in the Catalytic Cyclotrimerization of Phenylacetylene // *J. Mol. Catal.* 1987. V. 42. P. 151–159.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)85021-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)85021-6)
 6. *Dandliker G.* Katalytische Cyclisierung von Acetylen und substituiertem Acetylen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen // *Helv. Chim. Acta*. 1969. V. 52. № 6. P. 1482–1487.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19690520608>
 7. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А.* Исследование катализа цикла тримеризации ацетиленов $NbCl_5(C_nH_n)$ ($n = 10-12$) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журн. неорган. химии*. 2011. Т. 56. № 11. С. 1871–1876.
 8. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К., Кочубей Д.И., Дробот Д.В., Нефёдов В.И.* Наноразмерные кластеры хлоридов молибдена – активные центры в каталитических процессах олигомеризации ацетиленов // *Докл. РАН*. 2009. Т. 427. № 5. С. 641–645.
 9. *Ильин Е.Г., Яржемский В.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К.* Оксохлориды ниобия в газовой фазе. Квантово-химические расчёты структурных параметров и относительной устойчивости изомеров // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 1. С. 41–48.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1301008X>
 10. *Lin E.G., Parshakov A.S., Buryak A.K.* Laser Desorption-Ionization Mass Spectrometry of Tantalumoxochloride Anion Clusters // *Int. Mass Spectrom.* 2020. V. 458. P. 116448.
<https://doi.org/10.1016/j.jjms.2020.116448>
 11. *Shirley D.A.* High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev.* 1972. V. 5. № 12. P. 4709–4714.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
 12. *Немошкаленко В.В., Алешин А.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 335 с.
 13. *Ferrari A.C.* Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects // *Solid State Commun.* 2007. V. 143. P. 47–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
 14. *Нефёдов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
 15. *Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г.* Внутренние валентные молекулярные орбитали соединений и структура рентгеноэлектронных спектров // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 10. С. 895–912.
 16. *Тетерин Ю.А., Баев А.С.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия соединений лантаноидов. М.: ЦНИИАтоминформ, 1987. 128 с.
 17. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20. Gaithersburg National Institute of Standards and Technology: 2000 MD.20899.
<https://doi.org/10.18434/T4T88K>
 18. *Scofield J.H.* Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* 1976. V. 8. № 2. P. 129–137.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
 19. *Yarzhemsky V.G., Teterin Y.A., Presnyakov I.A., Maslakov K.I., Teterin A.Y., Ivanov K.E.* Many-Electron Effects in Co 3sX-Ray Photoelectron Spectra of Diamagnetic $ScCoO_3$ and Paramagnetic $BiCoO_3$ Cobaltites // *JETP Lett.* 2020. V. 111. № 8. P. 422–427.
<https://doi.org/10.1134/S0021364020080135>
 20. *Яржемский В.Г., Тетерин Ю.А., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е.* Влияние многоэлектронных эффектов на структуру рентгеновских фотоэлектронных спектров Th 5p- и 5s-электронов ThO_2 // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 114. № 10. С. 661–668.
<https://doi.org/10.31857/S1234567821220079>

УДК 661.68654.057544.582.4

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ-28 ИЗ ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ-28

© 2022 г. О. Ю. Трошин^{1, 2, *}, А. Д. Буланов^{1, 2}, Ю. П. Кириллов¹,
А. М. Потапов¹, П. А. Отопкова¹, М. Е. Комшина^{1, 2}, К. Ф. Игнатова¹, А. А. Ермаков¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, ул. Троицкая, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

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

Поступила в редакцию 25.02.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Изучено взаимодействие тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) в закрытом реакторе в интервале температур 473–543 К, протекающее в форме последовательных реакций $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiClF}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3\text{F} \rightarrow \text{SiCl}_4$. Определены значения эффективных констант скоростей и энергия активации последовательных реакций превращения тетрафторида кремния в тетрахлорид кремния. Разработана методика получения изотопно обогащенного $^{28}\text{SiCl}_4$ из $^{28}\text{SiF}_4$, включающая стадии синтеза и дистилляционной очистки $^{28}\text{SiCl}_4$. Содержание примесей химических элементов в высокочистом $^{28}\text{SiCl}_4$, по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, находится на уровне $n \times 10^{-1} - n \times 10^{-4}$ мкг/г, содержание изотопа кремния-28 в составе кремния составляет 99.99757 ± 0.00060 ат. %.

Ключевые слова: кремний, фторид, хлорид, изотопы, получение, очистка

DOI: 10.31857/S0002337X22080127

ВВЕДЕНИЕ

Одним из активно развивающихся направлений фундаментальных и прикладных исследований является получение, характеристика свойств и практическое применение изотопно модифицированных веществ с высокой степенью химической и изотопной чистоты [1]. Особый интерес вызывает получение и изучение влияния изотопного состава на свойства оптических материалов, таких как кварцевое стекло. В ряде работ [2–5] на основании теоретической оценки отмечается возможность снижения оптических потерь и расширения окна прозрачности оптического волокна за счет светопроводящей сердцевины на основе $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ и оболочки на основе $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$. Также отмечается возможность обеспечения эффекта полного внутреннего отражения в такой кварцевой световодной структуре за счет различия в изотопном составе кремния и кислорода без использования легирующих добавок [6].

Для получения высокочистого кварцевого стекла различными способами (осаждение из паровой фазы, золь–гель-метод) используется тетрахлорид кремния, а в качестве исходного вещества для разделения изотопов кремния методом газового

центрифугирования используется его тетрафторид [7]. Поэтому разработка методики получения изотопно обогащенного тетрахлорида кремния из тетрафторида кремния представляется актуальной задачей. Следует отметить, что центробежное разделение изотопов кремния можно проводить с использованием тетрахлорида кремния или трихлорсилана [8], однако недостатком этого способа является низкий выход целевого продукта. В литературе описано получение небольших количеств $^{28}\text{SiCl}_4$ [9] и $^{29}\text{SiCl}_4$ [10] путем хлорирования дефицитных изотопов кремния; сведения о степени изотопной и химической чистоты веществ в этих работах отсутствуют. В патенте [11] разработана методика получения $^{28}\text{SiCl}_4$ со степенью обогащения по ^{28}Si на уровне 99.9% из тетрафторида кремния-28.

В работе [12] изучена конверсия летучих фторидов углерода, кремния, германия в хлориды при помощи хлоридов магния, кальция, железа(III), алюминия(III). Практический выход SiCl_4 по SiF_4 в статических условиях составил 83% при использовании избытка хлорида алюминия(III), начальном давлении тетрафторида кремния около 9 атм, температуре 195–244°C; кинетические законо-

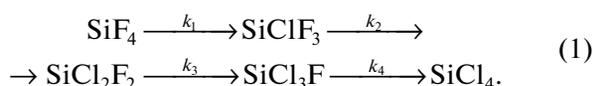
мерности превращения SiF_4 в SiCl_4 в работе не рассматривались. Отмечается наличие фторидов-хлоридов кремния SiCl_3F , SiCl_2F_2 , SiClF_3 в полученном SiCl_4 [12]. Эффективным способом очистки SiCl_4 от примесей фторидов-хлоридов кремния является дистилляция [13].

Целью данной работы является изучение кинетики взаимодействия тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) в статических условиях, разработка методики получения $^{28}\text{SiCl}_4$ с высокой химической и изотопной чистотой из $^{28}\text{SiF}_4$, исследование примесного состава $^{28}\text{SiCl}_4$ и изотопного состава кремния в $^{28}\text{SiCl}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по изучению кинетики взаимодействия тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) в статических условиях проводили на установке, которая включает в себя газораспределительную гребенку с вакуумным насосом, горизонтально установленный фланцевый реактор из нержавеющей стали 12X18H10T с резистивным нагревателем и регулятором температуры “Метакон”, баллон с тетрафторидом кремния, приемный баллон для тетрахлорида кремния. Давление в установке контролировали по показаниям образцового вакуумметра ВО и образцового манометра МО 11201. В опытах использовали хлорид алюминия(III) (ультрасухой, 99.99%; ООО “Ланхит”, г. Москва) и тетрафторид кремния, полученный путем термического разложения Na_2SiF_6 [14].

Методика проведения опытов состояла из следующих этапов. В реактор загружали навеску хлорида алюминия(III), реактор вакуумировали и заполняли тетрафторидом кремния до расчетного давления, обеспечивающего соотношение количеств веществ $n(\text{SiF}_4) : n(\text{AlCl}_3) = 3 : 8$ (двухкратный избыток AlCl_3 относительно стехиометрического). Реактор с реагентами нагревали до заданной температуры (скорость нагрева 10 К/мин) и выдерживали до выхода концентрации тетрахлорида кремния в газовой смеси на плато. Опыты проводили при 200, 235, 270°C. Состав газообразных продуктов реакции определяли хроматографическим методом (газовый хроматограф “Цвет 500” с детектором по теплопроводности) по методике, приведенной в работе [15]; газовые пробы отбирали в стеклянные ампулы с фторопластовыми штоками. На основании результатов газохроматографического анализа получали кинетические кривые для веществ-участников последовательной реакции



Значения эффективных констант скоростей указанных последовательных реакций k_i определяли на основании кинетических кривых для галогенидов кремния в газовой смеси (т.н. обратная задача химической кинетики) путем решения системы дифференциальных уравнений для последовательной необратимой четырехстадийной реакции [16] с применением пакета прикладных программ MATLAB 8. На основании температурной зависимости эффективных скоростей последовательных реакций k_i рассчитывали значения эффективной энергии активации стадий и общее значение энергии активации последовательной реакции (1).

Изотопно обогащенный тетрахлорид кремния-28 получали по реакции $^{28}\text{SiF}_4$ (обогащение по изотопу ^{28}Si 99.99769 ± 0.00026 ат. %, АО “ПО “Электрохимический завод”, г. Зеленогорск) и хлорида алюминия(III) по описанной выше методике при 270°C. Полученный $^{28}\text{SiCl}_4$ очищали методом изотермической дистилляции в кварцевой аппаратуре [17] со средней скоростью перегонки 1.5×10^{-3} см/мин.

Содержание примесей фторидов-хлоридов кремния и примесей HF, HCl, Si_2OF_6 , Si_2OCl_6 , которые образуются в результате гидролиза галогенидов кремния, в $^{28}\text{SiCl}_4$ определяли методом ИК-спектроскопии на приборе BrukerVertex 80v с детектором DTGS в диапазоне 450–7000 cm^{-1} . Разрешение и апертура составляли 1 cm^{-1} и 5 мм соответственно. Пробы отбирали в кювету из нержавеющей стали с окнами из ZnSe (длина оптического пути 10 см), давление пробы 20 мм. рт. ст. Концентрацию примесей фторидов-хлоридов кремния в тетрахлориде кремния рассчитывали по методике, приведенной в работе [18]. Интегральные коэффициенты поглощения для фторидов-хлоридов кремния рассчитывались *ab initio* неэмпирическим методом SCF с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плесета (MP2) с использованием базисного набора 6-311G(3df, 3pd) [19].

Содержание примесей химических элементов в $^{28}\text{SiCl}_4$ и изотопный состав кремния в составе $^{28}\text{SiF}_4$, $^{28}\text{SiCl}_4$ определяли методом масс-спектрометрии (масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 Thermo Scientific) по методике, приведенной в работе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые для галогенидов кремния SiF_4 , SiClF_3 , SiCl_2F_2 , SiCl_3F , SiCl_4 , полученные при температуре 270°C. Значками обозначены экспериментальные данные по содержанию веществ, линиями – расчет содержания веществ по кинетическому уравнению перво-

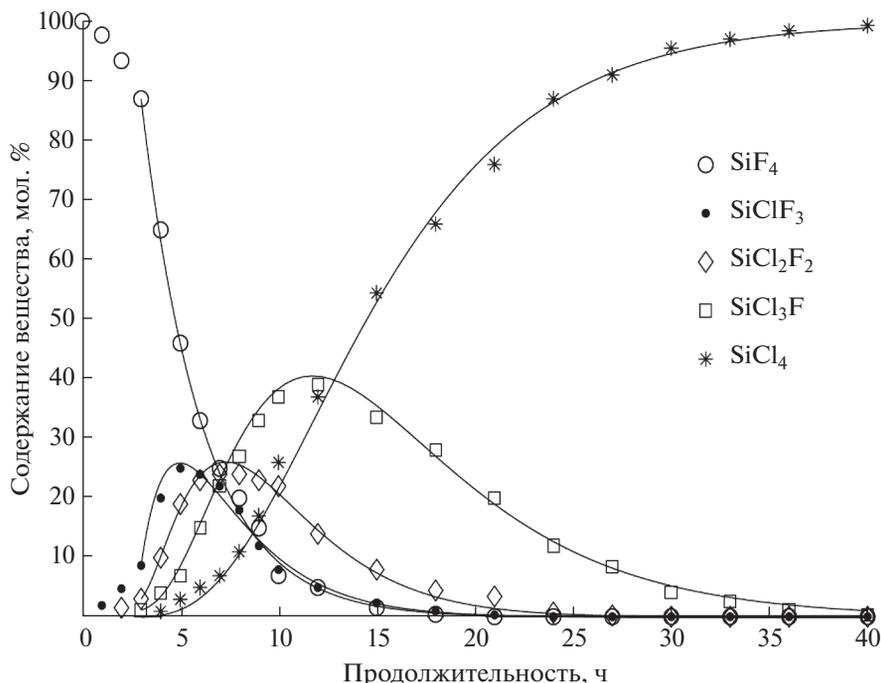


Рис. 1. Кинетические кривые для SiF_4 , SiClF_3 , SiCl_2F_2 , SiCl_3F , SiCl_4 в составе газообразных продуктов реакции $^{28}\text{SiF}_4$ с AlCl_3 при температуре 270°C (сплошные линии – расчет по кинетическому уравнению).

го порядка. Из рис. 1 видно, что экспериментальные данные удовлетворительно соответствуют расчетным; наблюдаемое различие опытных и расчетных данных по содержанию SiF_4 , SiClF_3 в начале опыта (0–3 ч), по-видимому, обусловлено конечной скоростью процессов нагрева реактора, перехода хлорида алюминия(III) в паровую фазу и взаимодействия его с тетрафторидом кремния. В ходе процесса содержание SiF_4 в смеси снижается, образуются промежуточные фториды-хлориды кремния SiClF_3 , SiCl_2F_2 , SiCl_3F и накапливается SiCl_4 ; подобная зависимость характерна для последовательных (консективных) реакций, в которых продукт одной стадии является исходным веществом для последующей [21].

Расчетные значения эффективных констант скоростей последовательных реакций (1) при температуре 473 К составляют (ч^{-1}): $k_1 = 0.11$, $k_2 = 0.30$, $k_3 = 0.19$, $k_4 = 0.04$; при 543 К (ч^{-1}): $k_1 = 0.32$, $k_2 = 0.57$, $k_3 = 0.42$, $k_4 = 0.16$.

При сопоставлении значений эффективных констант скоростей последовательных реакций k_1 – k_4 видно, что лимитирующей стадией процесса синтеза SiCl_4 является реакция образования SiCl_4 из SiCl_3F .

На основании температурной зависимости k определяли значения эффективной энергии активации последовательных реакций (1) (кДж/моль): $E_{a,1} = 32.6$, $E_{a,2} = 19.6$, $E_{a,3} = 24.2$, $E_{a,4} = 42.3$; общая

эффективная энергия активации реакции (1) составляет 118.7 кДж/моль.

Отметим, что хлорид алюминия(III) при повышенной температуре обладает заметной летучестью (тройная точка при 192.6°C , 0.228 МПа [22]), что увеличивает скорость реакции тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III). Пары непрореагировавшего хлорида алюминия(III) конденсируются на фланце реактора, что позволяет отделять его от нелетучего фторида алюминия. Практический выход $^{28}\text{SiCl}_4$ по $^{28}\text{SiF}_4$ составляет $94 \pm 2\%$.

На рис. 2 приведен ИК-спектр $^{28}\text{SiCl}_4$, полученного по реакции $^{28}\text{SiF}_4$ с хлоридом алюминия(III).

В спектре присутствуют полосы поглощения галогенидов кремния SiF_4 , SiClF_3 , SiCl_2F_2 , SiCl_3F , SiCl_4 , а также хлороводорода.

В табл. 1 приведены результаты ИК-спектроскопического определения содержания фторидов-хлоридов кремния, HF , HCl , Si_2OF_6 , Si_2OCl_6 в образцах синтезированного и дистиллированного тетрахлорида кремния-28, а также значения пределов обнаружения указанных веществ. Видно, что в полученном образце тетрахлорида кремния-28 присутствуют примеси SiF_4 , SiCl_3F , SiCl_2F_2 , SiClF_3 и HCl на уровне $n \times 10^{-3}$ – $n \times 10^{-2}$ мол. %. В дистиллированном $^{28}\text{SiCl}_4$ содержание примесей SiCl_2F_2 , SiClF_3 и HCl находится

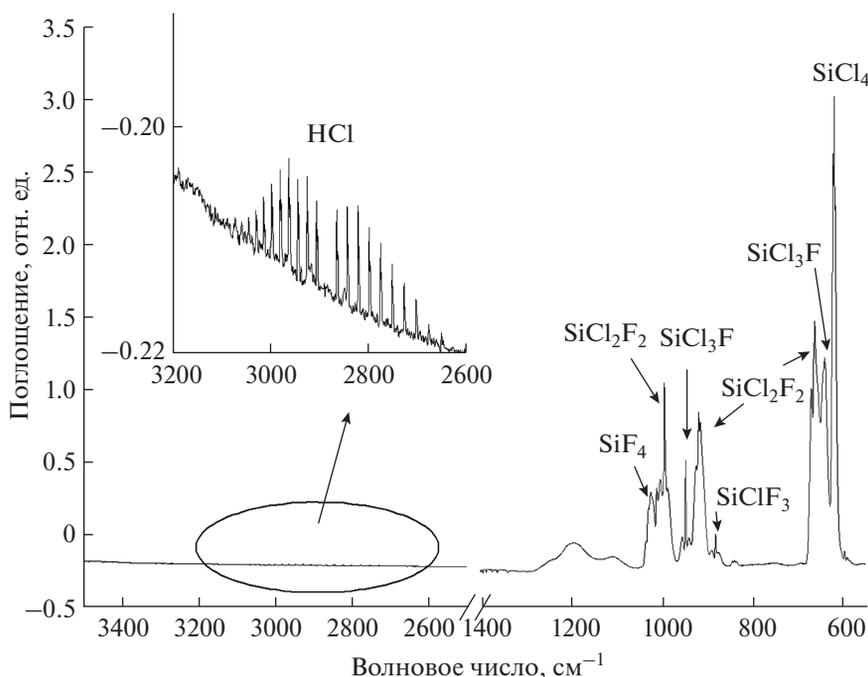


Рис. 2. ИК-спектр $^{28}\text{SiCl}_4$, полученного по реакции $^{28}\text{SiF}_4$ с хлоридом алюминия(III).

ниже уровня ПО методики ИК-спектроскопического анализа ($(1-3) \times 10^{-3}$ мол. %), содержание SiCl_3F находится на уровне ПО методики. Практический выход очищенного $^{28}\text{SiCl}_4$ составил $90 \pm 2\%$.

В табл. 2 приведены результаты определения содержания примесей химических элементов в $^{28}\text{SiCl}_4$, полученном по реакции $^{28}\text{SiF}_4$ с хлоридом алюминия(III), и в $^{28}\text{SiCl}_4$, очищенном методом изотермической дистилляции, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Из табл. 2 видно, что основной вклад в примесный

состав полученного $^{28}\text{SiCl}_4$ вносят примеси алюминия, кальция и железа, содержание которых находится на уровне $1-2$ мкг/г $^{28}\text{SiCl}_4$. Дистилляционная очистка позволяет снизить содержание распространенных химических элементов до уровня $n \times 10^{-1}$ мкг/г; содержание примесей металлов (хром, никель, железо, медь, натрий, магний и др.) находится ниже уровня ПО данной методики ($n \times 10^{-1} - n \times 10^{-3}$ мкг/г).

В табл. 3 приведены результаты определения изотопного состава кремния в исходном $^{28}\text{SiF}_4$ и

Таблица 1. Значения пределов обнаружения (ПО) и содержание ряда примесей в образцах $^{28}\text{SiCl}_4$ по данным ИК-спектроскопии

Примесь	ν , cm^{-1}	ПО, мол. %	Содержание примеси, мол. %	
			$^{28}\text{SiCl}_4$ исходный	$^{28}\text{SiCl}_4$ дистиллят
SiCl_3F	947	3×10^{-3}	$(4.7 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	$(4.3 \pm 1.0) \times 10^{-3}$
SiCl_2F_2	915	1×10^{-3}	$(9.0 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	<ПО
SiClF_3	880	1×10^{-3}	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	<ПО
SiF_4	1031	1×10^{-4}	$(5.0 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	<ПО
HCl	2887	2×10^{-3}	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	<ПО
HF	4038	1×10^{-2}	<ПО	<ПО
Si_2OF_6	838	2×10^{-3}	<ПО	<ПО
Si_2OCl_6	1115	1×10^{-3}	<ПО	<ПО

Примечание. <ПО – содержание вещества ниже предела обнаружения методики.

Таблица 2. Содержание примесей химических элементов в образцах $^{28}\text{SiCl}_4$ по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Примесь	Содержание примеси в образце, мкг/г	
	$^{28}\text{SiCl}_4$ после синтеза	$^{28}\text{SiCl}_4$ дистиллят
Al	1.4 ± 0.6	0.20 ± 0.05
As	<0.1	<0.1
B	0.22 ± 0.05	<0.06
Ba	<0.003	<0.003
Ca	1.0 ± 0.4	0.24 ± 0.07
Cd	0.005 ± 0.001	<0.0002
Co	<0.001	<0.001
Cr	0.011 ± 0.004	<0.001
Cu	0.03 ± 0.01	<0.003
Fe	1.9 ± 0.5	<0.2
K	0.08 ± 0.01	<0.02
Li	<0.002	<0.002
Mg	0.052 ± 0.007	<0.04
Mn	0.012 ± 0.004	<0.005
Na	0.21 ± 0.08	<0.02
Ni	<0.03	<0.03
P	<0.05	<0.05
Pb	0.0030 ± 0.0005	0.0008 ± 0.0001
Sn	0.5 ± 0.1	<0.006
Sr	0.0024 ± 0.0003	0.0011 ± 0.0003
Te	<0.004	<0.004
Ti	0.011 ± 0.003	0.005 ± 0.001
Tl	<0.003	<0.003
V	<0.002	<0.002
Zn	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02

Таблица 3. Изотопный состав кремния в составе $^{28}\text{SiF}_4$, $^{28}\text{SiCl}_4$ по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Изотоп кремния	Содержание изотопа кремния в составе Si, ат. %	
	исходный $^{28}\text{SiF}_4$	$^{28}\text{SiCl}_4$ дистиллят
^{28}Si	99.99769 ± 0.00026	99.99757 ± 0.00060
^{29}Si	0.00226 ± 0.00024	0.00223 ± 0.00055
^{30}Si	0.00005 ± 0.00003	0.00020 ± 0.00006

дистиллированном $^{28}\text{SiCl}_4$ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

При сопоставлении данных табл. 3 видно, что содержание изотопов ^{28}Si и ^{29}Si в составе исходного $^{28}\text{SiF}_4$ и дистиллированного $^{28}\text{SiCl}_4$ в пределах погрешности определения не изменяется, различие в содержании изотопа ^{30}Si в этих веществах выходит за рамки погрешности определения. Вероятной причиной этого различия является небольшое изотопное разбавление кремния на стадиях синтеза и очистки в кварцевой аппаратуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено взаимодействие тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) в закрытом реакторе в интервале температур 200–270°C, протекающее в форме последовательных реакций $\text{SiF}_4 \rightarrow \text{SiClF}_3 \rightarrow \text{SiCl}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiCl}_3\text{F} \rightarrow \text{SiCl}_4$. Определены значения эффективных констант скоростей этих реакций при 473 и 543 К и энергии активации последовательных реакций превращения тетрафторида кремния в тетрахлорид кремния: $E_{a,1} = 32.6$, $E_{a,2} = 19.6$, $E_{a,3} = 24.2$, $E_{a,4} = 42.3$; общая эффективная энергия активации 118.7 кДж/моль.

Разработана методика получения изотопно обогащенного $^{28}\text{SiCl}_4$ из $^{28}\text{SiF}_4$, включающая стадии синтеза и дистилляционной очистки $^{28}\text{SiCl}_4$. Практический выход $^{28}\text{SiCl}_4$ по $^{28}\text{SiF}_4$ на стадии синтеза составляет $94 \pm 2\%$; практический выход высокочистого $^{28}\text{SiCl}_4$ на стадии очистки – $90 \pm 2\%$. Содержание SiCl_3F в $^{28}\text{SiCl}_4$, по данным ИК-спектроскопии составляет $(4.3 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ мол. %, SiCl_2F_2 и SiClF_3 – менее 1×10^{-3} мол. %. Содержание примесей химических элементов в высокочистом $^{28}\text{SiCl}_4$, по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, находится на уровне $n \times 10^{-1} - n \times 10^{-4}$ мкг/г, содержание изотопа кремния-28 в составе кремния составляет 99.99757 ± 0.00060 ат. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят научного руководителя Института химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук академика М.Ф. Чурбанова за детальное обсуждение работы.

Работа выполнена по Программе НИР Госзадания FFSR–2022–0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Б.М., Арефьев Д.Г., Баранов В.Ю. и др. Изотопы: свойства, получение, применение. М.: Физматлит, 2005. Т. 2. 728 с.
2. Kelsey V., Alexander J.E., Burden S.J. Isotopically Engineered Optical Materials: Пат. США № 20030039865. Оpubл. 27.02.2003.
3. Allan D.C., Brown J.T., Chacon L.C. et al. Isotopically Altered Optical Fiber: Пат. США № 6810197. Оpubл. 26.10.2004.
4. Brown T.G., Painter B.A. Low Loss Isotopic Optical Waveguides: Пат. США № 20030002834. Оpubл. 02.01.2003.
5. Heitmann W., Klein K.F. Glass for Optical Waveguides or the like: Пат. США № 6490399. Оpubл. 03.12.2002.
6. Плеханов В.Г. Изотопическая инженерия // Успехи физ. наук. 2003. Т. 173. № 7. С. 711–738. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200011i.1245>
7. Abrosimov N.V., Arefev D.G., Becker P. et al. A New Generation of 99.999% Enriched ^{28}Si Single Crystals for the Determination of Avogadro's Constant // Metrologia. 2017. № 54. P. 599–609. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7a62>
8. Тухомиров А.В. Способ разделения изотопов кремния: Пат. РФ № 2172642. Оpubл. 27.09.2001.
9. Bracht H., Staskunaite R., Haller E.E., Fielitz P., Borchardt G., Grambole D. Silicon Diffusion in Sol-Gel Derived Isotopically Enriched Silica Glasses // J. Appl. Phys. 2005. № 97. P. 046107 (1–3). <https://doi.org/10.1063/1.1857051>
10. Palmi M., Szalay R., Barczak D., Varga Z., Nagy L.N., Gollwitzer C., Krumrey M. Total Synthesis of Isotopically Enriched Si-29 Silica NPs as Potential Spikes for Isotope Dilution Quantification of Natural Silica NPs // J. Colloid Interface Sci. 2015. № 445. P. 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.085>
11. Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Гребеньков К.С. Способ получения изотопнообогатленного тетрахлорида кремния: Пат. РФ № 2618265. Оpubл. 03.05.2017.
12. Schumb W.C., Breck D.W. Some Metathetical Reactions of the Gaseous Fluorides of Group IV // J. Am. Chem. Soc. 1952. № 74(7). P.1754–1760. <https://doi.org/10.1021/JA01127A043>
13. Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Чернова О.Ю. Равновесие жидкость–пар в системе SiCl_4 – примеси $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1-4$) // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1808016X>
14. Буланов А.Д., Пряхин Д.А., Балабанов В.В. Получение высокочистого тетрафторида кремния термическим разложением Na_2SiF_6 // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1433–1435.
15. Сорочкина Т.Г., Чернова О.Ю., Трошин О.Ю., Солин А.Ю., Буланов А.Д., Ермаков А.А. Газохроматографическое определение фторид-хлоридов кремния $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$ ($n = 0-4$), полученных по реакции тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 4. С. 525–531. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.011>
16. Родигин Н.М., Родигина Э.Н. Последовательные химические реакции: математический анализ и расчеты. М.: Изд. АН СССР, 1960. 138 с.

17. *Мицуике А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. М.: Химия, 1986. 152 с.
18. *Чупров Л.А., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г., Игнатов С.К., Шремс О.* Примеси в тетрафториде кремния и получаемом из него силане по данным ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 1017–1024.
19. *Burtsev A.P., Bocharov V.N., Ignatov S.K. et al.* Integral Intensities of Absorption Bands of Silicon Tetrafluoride in the Gas Phase and Cryogenic Solution: Experiment and Calculation // Opt. Spectrosc. 2005. V. 98. № 2. P. 227–234.
<https://doi.org/10.1134/1.1870065>
20. *Отюкова П.А., Потанов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Курганова А.Е.* Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 3. С. 209–215.
<https://doi.org/10.25703/MS.2018.15.35>
21. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ // Уч. пособие для вузов. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1985. 592 с.
22. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия, 1980. 416 с.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ЧИСЛА ПЕКЛЕ В ИСПАРИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ РАФИНИРОВАНИЯ Веществ с простой основой при температурах вблизи от температур плавления

© 2022 г. А. И. Кравченко¹, *, А. И. Жуков¹

¹Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

*e-mail: krwchnko@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 22.03.2022 г.

С помощью уравнения Бартон-Прима-Слихтера на примерах веществ с простой основой (Sm, Yb, Mg, Eu, Te, Zn, Cd, Be, Tb) показано, что их дистилляционное или сублимационное рафинирование при $T = (0.9-1.2)T_m$ (где T_m – температура плавления) может ухудшаться с повышением температуры вследствие роста эффективного коэффициента разделения $\beta < 1$ и/или роста диффузионного числа Пекле $Pe = wX/\rho D$ (где w – скорость испарения вещества с единицы поверхности, D – коэффициент диффузии примеси, ρ – плотность вещества, X – размерный фактор испаряемого материала) – с большим или меньшим влиянием β или Pe в зависимости от природы основы и примесей. Также показано, что в кристаллизационных процессах рафинирования Pe мало и основным параметром является коэффициент разделения.

Ключевые слова: дистилляция, сублимация, кристаллизация, очистка, рафинирование, коэффициент разделения, температура плавления, уравнение Бартон-Прима-Слихтера, диффузионное число Пекле

DOI: 10.31857/S0002337X22080073

ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция, направленная кристаллизация и сублимация – основные методы получения высокочистых веществ [1–3]. В этих методах многокомпонентное вещество подвергается фазовому превращению при перемещении поверхности раздела фаз со скоростью v с перераспределением примесей между фазами.

В испарительных методах (дистилляция и сублимация) скорость v определяется скоростью испарения w вещества с единицы поверхности. Если жидкость содержится в контейнере простой (например, цилиндрической) формы, то $v = w/\rho$, где ρ – плотность вещества (та же зависимость имеет место при сублимации материала в виде диска, плотно вложенного в цилиндрический тигель). Разработано математическое описание процесса испарения вещества “основа–примесь” – в виде системы уравнений, связывающих чистоту продукта со степенью перегонки g (т.е. с выходом продукта). Параметрами уравнений являются эффективный коэффициент разделения β (отношение концентрации примеси в паре, покидающей поверхность испарения, к концентрации приме-

си в жидкости, из которой образуется пар – вблизи поверхности испарения) и число Пекле $Pe = vX/D$, где D – коэффициент диффузии примеси, а X – размерный фактор испаряемого материала (начальная толщина слоя жидкости в тигле при дистилляции; или начальная толщина испаряемой пластины, плотно вложенной в тигель; или начальный радиус шара при сублимации) [4, 5].

При $\beta < 1$ эффективность очистки конденсата повышается с уменьшением числа Pe (рис. 1). Если $g = 1$, то $C/C_0 = 1$. При заданном β рассматриваемая зависимость при $Pe = 0.1$ практически совпадает с зависимостью при $Pe = 0$. Если $Pe = 0$, то (как это отмечено ранее [5–7]) зависимость C/C_0 от g имеет вид известного уравнения дистилляции с идеальным перемешиванием жидкости (которое описывает и нормальную направленную кристаллизацию):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1 - (1 - g)^\beta}{g}.$$

Важно отметить, что описание дистилляции и сублимации с помощью двух параметров (β и Pe) предполагает, что процесс определяется только

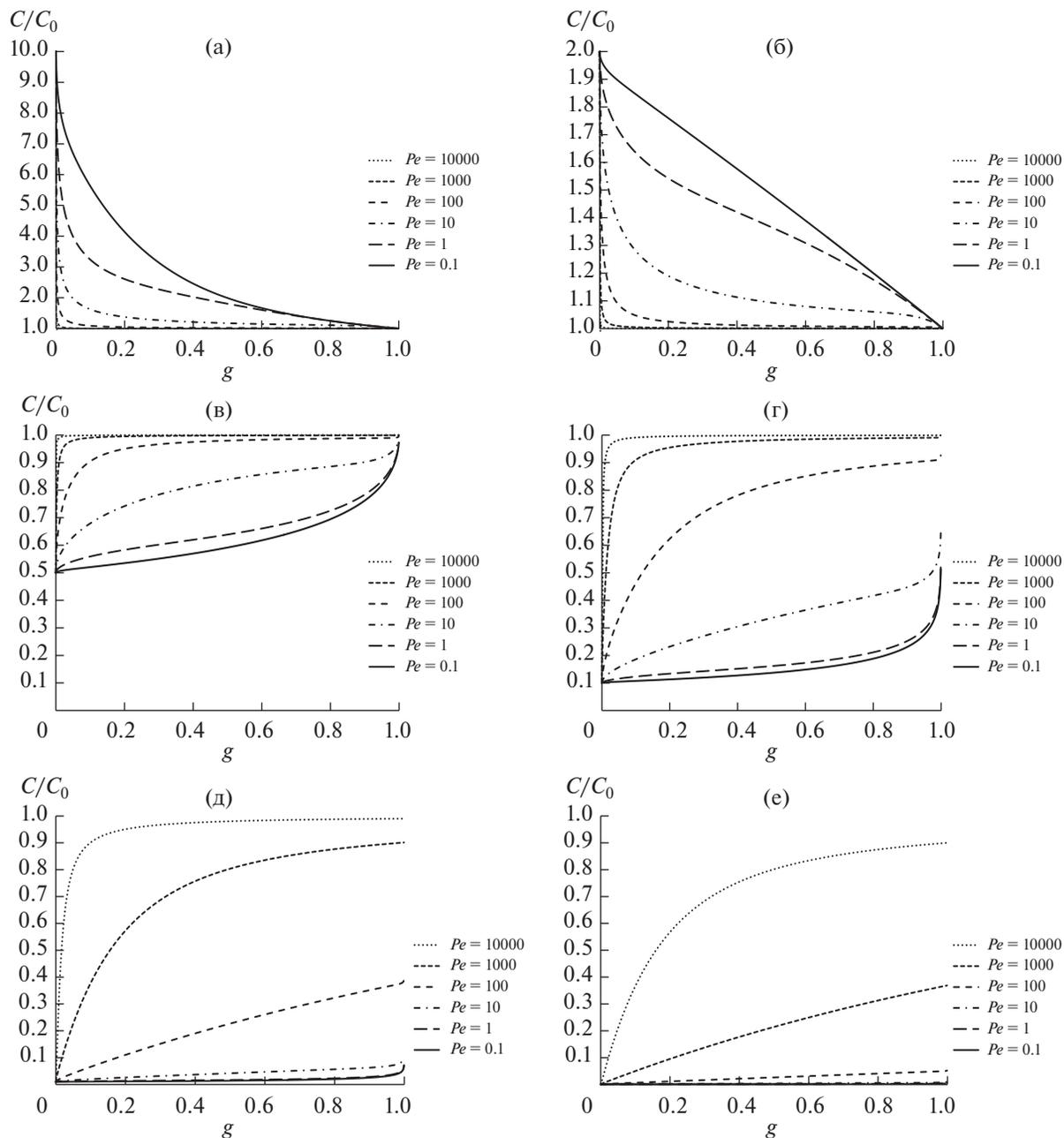


Рис. 1. Зависимости относительной усредненной концентрации C/C_0 примеси в конденсате от степени перегонки g материала в виде плоского слоя при его одностороннем испарении в вакууме при различных значениях числа Пекле Pe и коэффициенте разделения $\beta = 10$ (а), 2 (б), 0.5 (в), 0.1 (г), 0.01 (д), 0.001 (е) (C_0 – исходная концентрация примеси).

диффузией примесей. Между тем, факторами реальных процессов могут быть захват примесей паром основного компонента в процессах дистилляции и сублимации, а также конвекция в процессах дистилляции (хотя отмечалось, что конвекция мала при малых X [4]).

Была рассмотрена температурная зависимость числа Пекле как следствия температурных зависимостей $\nu(T)$ и $D(T)$: зависимости $D(T)$ и $Pe(T)$ для той или иной примеси определяются энерги-

ей активации диффузии примеси в системе “основа–примесь” [6, 7].

Напротив, в процессах направленной кристаллизации скорость ν задается скоростью изменения тепловых условий процесса – например, скоростью перемещения нагревателя вдоль материала удлиненной формы или скоростью вытягивания кристалла из расплава. Выведены уравнения, связывающие чистоту продукта с долей закристаллизованного материала при заданном эф-

Таблица 1. Отношение β/β_0 и число $Pe = vX/D$ при $X = 1$ см для веществ при известных T_m и различных значениях β_0 и δ/D

Вещество	T_m , К	ρ_m , мм рт. ст.	M , а. е. м.	ρ , г/см ³	w , г/(см ² с)	v , см/с	β/β_0 при $\delta/D = 100$ с/см			β/β_0 при $\delta/D = 1000$ с/см			Pe при $X = 1$ см
							$\beta_0 = 0.1$	$\beta_0 = 0.01$	$\beta_0 = 0.001$	$\beta_0 = 0.1$	$\beta_0 = 0.01$	$\beta_0 = 0.001$	
Sm	1350	4.4	150	7.5	0.08	0.011	3	3	3	10	100	1000	$\sim 10^3$
Yb	1097	3.1	173	7.0	0.07	0.010	2	3	3	10	100	1000	$\sim 10^3$
Mg	923	2.8	24	1.7	0.03	0.018	4	6	6	10	100	1000	$\sim 10^3$
Eu	1099	1.1	152	5.2	0.02	0.004	1.4	1.5	1.5	9	36	53	$\sim 10^2$
Te	723	0.18	128 × 4	6.2	0.006	0.0009	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	~ 10
Zn	693	0.15	65	7.1	0.003	0.0004	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	~ 10
Cd	594	0.12	112	8.7	0.003	0.0004	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	~ 10
Be	1551	0.032	9	1.8	0.00014	0.00008	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	~ 1
Tb	1629	<0.001	159	8.2	$<1 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	≈ 0

фективном коэффициенте разделения k при кристаллизации [1–3].

Эффективный коэффициент разделения в фазовых превращениях зависит от скорости процесса. Известно уравнение Бартона-Прима-Слихтера, связывающее k с равновесным коэффициентом разделения k_0 и линейной скоростью процесса v [1–3, 8, 9]:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-v \frac{\delta}{D}\right)}, \quad (1)$$

где δ – толщина диффузионного слоя в 1-й фазе перед поверхностью раздела фаз в процессе перехода 1-й фазы во 2-ю. Согласно этому уравнению, если $v\delta/D \rightarrow 0$, то $k \rightarrow k_0$; если же $v\delta/D$ растет, то $k \rightarrow 1$, т.е. при больших значениях $v\delta/D$ эффективность очистки мала. (Число $v\delta/D$ в этом уравнении, по сути, является числом Пекле для материала в диффузионном слое.) Уравнение (1) выведено в предположении, что расхождение между k и k_0 определяется только диффузией примеси в жидкости. Данные о равновесном коэффициенте k_0 для ряда систем “основа–примесь” при фазовых равновесиях жидкость–кристалл и жидкость–пар содержатся в монографии Нисельсона и Ярошевского [10].

Известен порядок значений δ и D в жидкостях при температурах вблизи температуры плавления T_m : в большинстве систем “основа–примесь” $\delta \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ см, $D \sim 10^{-5}$ см²/с, т.е. $\delta/D \sim 10^2 - 10^3$ с/см [1–3, 8, 9]. Также известно, что вблизи T_m в твердом теле для большинства систем “основа–примесь” $D \sim 10^{-6}$ см²/с [11, 12].

Отмечалось подобие уравнений дистилляции и направленной кристаллизации при соответствующей подстановке в них β или k ([2, гл. 15] и

[4, 13]). Так, в работе [4] было отмечено, что уравнение (1), изначально выведенное для рассмотрения кристаллизационных процессов, не имеет запретов на применение также для рассмотрения процессов дистилляции или сублимации, если считать, что k – это межфазовый коэффициент разделения в рассматриваемом испарительном процессе. В то же время, применение уравнения (1) для расчета эффективного коэффициента разделения в испарительных процессах при выбранной температуре наталкивается на препятствие, связанное с отсутствием соответствующих данных о значениях δ/D . Между тем, технологические испарительные процессы рафинирования тех или иных веществ с простой основой зачастую проводятся при температурах, не слишком удаленных от T_m , и можно предполагать, что в этих процессах и при кристаллизации значения δ/D близки. Также можно ожидать, что дополнительные (помимо диффузии примесей) факторы этих процессов (конвекция и/или захват примесей паром основного компонента) несильно проявляются при данных температурах.

В то же время, можно отметить, что описание дистилляции и сублимации с помощью двух параметров (β и Pe) [4, 5] не содержит запретов рассматривать подобным образом и кристаллизационные процессы, в связи с чем возникает вопрос о вычислении в них числа Pe .

В настоящем исследовании была поставлена цель, используя уравнение Бартона-Прима-Слихтера, вычислить значения β/β_0 в процессах испарения веществ “основа–примесь” (где основа – простое вещество) при температурах вблизи T_m (т.е. в предположении, что $\delta/D \sim 10^2 - 10^3$ с/см, как в процессах кристаллизации), а также вычислить значения диффузионного числа Пекле при этих температурах для выяснения влияния температуры

Таблица 2. Отношение β/β_0 и число $Pe = vX/D$ при $X = 1$ см для веществ при температуре испарения $T \neq T_m$ и различных значениях β_0 и δ/D (p – давление пара вещества при температуре T)

Вещество	T_m , К	T , К	T/T_m	p , мм рт. ст.	w , г/(см ² с)	v , см/с	β/β_0 при $\delta/D = 100$ с/см			β/β_0 при $\delta/D = 1000$ с/см			Pe при $X = 1$ см					
							$\beta_0 = 0.1$	$\beta_0 = 0.01$	$\beta_0 = 0.001$	$\beta_0 = 0.1$	$\beta_0 = 0.01$	$\beta_0 = 0.001$	$Q/R = 1 \times 10^4$ К	$Q/R = 2 \times 10^4$ К	$Q/R = 3 \times 10^4$ К	550	150	40
Sm	1350	1200	0.9	0.63	0.013	0.0017	1.2	1.2	1.2	4	5	6	1×10^3	2×10^3	5×10^3			
Yb	1097	1000	0.9	0.55	0.013	0.0019	1.2	1.2	1.2	4	6	7	1×10^3	2×10^3	6×10^3			
Mg	923	800	0.9	0.16	0.002	0.0009	1.1	1.1	1.1	2	2	2	1×10^3	6×10^3	5×10^5			
Eu	1099	1000	0.9	0.18	0.004	0.0008	1.1	1.1	1.1	2	2	2	4×10^2	5×10^2	3×10^3			
Te	723	800	1.1	0.18	0.008	0.0013	1.1	1.3	1.5	3	12	48	57	14	4			
Zn	693	800	1.2	2.40	0.040	0.0056	1.6	1.7	1.8	10	73	213	17	2.5	0.36			
Cd	594	700	1.2	2.42	0.056	0.0065	1.7	1.9	1.9	10	87	400	11	0.9	0.07			
Be	1551	1700	1.1	0.24	0.001	0.0006	1.0	1.1	1.1	2	2	2	4.4	3.5	2.0			
Mg	923	1000	1.1	10.7	0.010	0.0566	9.7	74	222	10	100	1000	510	220	100			
Tb	1629	2100	1.2	0.9	0.004	0.0005	1.1	1.1	1.2	3	4	4	550	150	40			

на эффективность рафинирования веществ в испарительных процессах. Также ставилась задача вычислить значения Pe в процессах кристаллизации.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАСЧЕТОВ

Вычисление числа Pe в процессах нормальной направленной кристаллизации. В этих процессах $Pe = vX/D$, где v – скорость кристаллизации, D – коэффициент диффузии примеси, X – длина горизонтального контейнера или толщина слоя расплава в тигле.

Коэффициент β и число Pe в процессах дистилляции и сублимации. Рассматривалось испарение веществ с простой основой, для которых дистилляция и сублимация как процессы рафинирования имеют практический смысл [14–16].

Для расчетов β/β_0 использовалось уравнение (1) (с заменой k_0 и k на β_0 и β соответственно) при значениях $\delta/D = 100$ и 1000 с/см (как для процессов кристаллизации [8, 9]). Для простоты расчетов считалось, что материал и контейнер имеют простые формы, при которых $v = w/\rho$. Скорость w [г/(см² с)] вычислялась по уравнению Ленгмюра с помощью известной формулы для числовых расчетов [17]

$$w = 0.058p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2},$$

где p – давление пара [мм рт. ст.] при температуре T [К], M – атомная (или молярная) масса пара вещества [а.е.м. или г/моль].

Справочные данные о давлении p почти всех веществ брали из монографии Несмеянова [18] (для Te учитывалась особенность испаряться в виде молекул Te_4), а данные о давлении p для Tb – из [16].

Рассматривалось испарение веществ при T_m и $T \neq T_m$ при не слишком большом отклонении T от T_m . Поскольку повышение (понижение) температуры процесса увеличивает (уменьшает) одновременно как δ , так и D , предполагалось, что отклонение T от T_m не отражается существенно на значении δ/D . Для вычислений числа Пекле использовалась формула [6, 7]

$$Pe(T) = \frac{w(T)X}{\rho D(T)} = \frac{0.058p \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} X}{\rho D_m \exp \left[\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right]},$$

где ρ – плотность вещества, г/см³; Q/R – отношение энергии активации диффузии примеси к универсальной газовой постоянной, К; D_m – коэффициент диффузии примеси в веществе при температуре вблизи T_m , см²/с. В выполняемых расчетах использовалось значение $D_m = 5 \times 10^{-5}$ см²/с для жидкости и $D_m = 5 \times 10^{-6}$ см²/с для твердого тела. Как и в работах [6, 7], расчеты выполнялись при

трех значениях Q и одном (для сопоставимости результатов) значении $X = 1$ см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Число Pe в процессах направленной кристаллизации. При обычных значениях $v < 10$ см/ч = 3×10^{-5} м/с, $L \sim 0.1$ м и $D \sim 10^{-5}$ м²/с [3, 8, 9] вычисленное значение $Pe < 0.1$. При этом изменение v в интервале от 0 до 10 см/ч сопровождается изменением k от k_0 до $k = 1$. Таким образом, в кристаллизационных процессах рафинирования учет числа Pe не имеет смысла, при этом (как известно [3, 8, 9]) имеет смысл учет зависимости k от скорости кристаллизации.

Коэффициент β и число Pe в процессах дистилляции и сублимации. Результаты вычислений β , отношения β/β_0 и числа Пекле при указанных температурах, δ/D и $\beta_0 < 1$ приведены в табл. 1 и 2. Обращает на себя внимание то, что в отдельных случаях β/β_0 сильно зависит от выбора значения δ/D (100 или 1000 с/см). Сопоставление табл. 1 и 2 позволяет оценить влияние температуры на β/β_0 и Pe (при заданном значении X) того или иного вещества, т.е. выяснить роль температуры в процессе его очистки.

Снижение T по отношению к T_m при сублимации Sm , Yb , Mg , Eu заметно понижает β/β_0 , увеличивая или уменьшая Pe (по сравнению со значениями этих величин при $T = T_m$) в зависимости от Q . Повышение T по отношению к T_m при дистилляции Te , Zn , Cd несколько повышает β/β_0 , увеличивая или уменьшая Pe в зависимости от Q . Такое же изменение температуры процесса при дистилляции Ve и Tb почти не изменяет β/β_0 , но заметно увеличивает Pe . Влияние коэффициента β и числа Pe на рафинирование того или иного вещества зависит от природы вещества.

Несмотря на отсутствие в литературе надежных данных о Q и D_m для той или иной системы “основа–примесь”, выполненные расчеты дают представление о влиянии температуры на эффективность рафинирования веществ в испарительных процессах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективный коэффициент разделения и число Пекле рассматриваются как два параметра процессов рафинирования веществ кристаллизацией, дистилляцией и сублимацией. Показано, что в кристаллизационных процессах рафинирования число Pe малó и основным параметром является коэффициент разделения (для которого известна зависимость от скорости кристаллизации: уравнение Бартона-Прима-Слихтера с известными значениями δ/D). Для дистилляции и сублимации

рассматривались коэффициент разделения и число Pe при температурах испарения, не слишком отличающихся от температур плавления вещества (т.е. при тех же значениях δ/D , что и при кристаллизации).

С помощью названного уравнения при $\delta/D = 100$ и 1000 с/см для ряда веществ с простой основой (Sm, Yb, Mg, Eu, Te, Zn, Cd, Be, Tb) сделано сравнение эффективного (β) и равновесного (β_0) коэффициентов разделения при температурах испарения $T = (0.9-1.2)T_m$, а отдельно вычислены значения числа $Pe = vX/D$ при $X = 1$ см и тех же температурах.

Показано, что повышение T может ухудшать дистилляционное и сублимационное рафинирование рассмотренных веществ как вследствие увеличения расхождения между β и β_0 , так и вследствие увеличения Pe (при заданном X и $\beta < 1$), при этом раздельное влияние коэффициента β и числа Pe на процессы рафинирования различных веществ различно.

Выполненные расчеты дают качественное представление о влиянии температуры на эффективность рафинирования веществ в испарительных процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Глубокая очистки веществ. М.: Высшая школа, 1990. 192 с.
2. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. Изд. 2. В 2 кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
3. Кристаллизация из расплавов: Справочное изд. Пер. с нем. Бартел И. и др. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
4. *Кириллов Ю.П., Кузнецов Л.А., Шапошников В.А., Чурбанов М.Ф.* Влияние диффузии на глубину очистки веществ дистилляцией // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1177–1182. <https://doi.org/10.7868/S002337X15100085>
5. *Жуков А.И., Кравченко А.И.* Расчет сублимации с учетом диффузии примеси // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 662–668. <https://doi.org/10.1134/S0020168517060161>
6. *Кравченко А.И., Жуков А.И.* Температурная зависимость диффузионного числа Пекле в процессах сублимации некоторых простых веществ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 789–795. <https://doi.org/10.1134/S0020168521070101>
7. *Kravchenko A.I., Zhukov A.I., Datsenko O.A.* Temperature Dependences of the Peclet Number in Sublimation Processes of Simple Substances // Probl. At. Sci. Technol. 2022. № 1. P. 13–16. <https://vant.kipt.kharkov.ua/>
8. *Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P.* The Distribution of Solute in Crystals Growth from the Melt. 1. Theoretical // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 11. P. 1987–1991.
9. *Бартон Дж.А., Прим Р.К., Сlichter В.Р.* Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава. Ч. 1. Теория // Германий / Под ред. Петрова Д.А. М.: Иностранная литература, 1955. С. 74–81.
10. *Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г.* Межфазовые коэффициенты распределения. Равновесия кристалл–жидкость и жидкость–пар. М.: Наука, 1992. 399 с.
11. *Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
12. *Бокштейн Б.С.* Атомы блуждают по кристаллу. М.: Наука, 1984. 208 с.
13. *Kravchenko A.I.* Simple Substances Refining: Efficiency of Distillation Methods // Funct. Mater. 2000. V. 7. № 2. P. 315–318.
14. *Кравченко А.И.* Уравнение распределение примеси в твердом дистилляте // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 1021–1022.
15. *Кравченко А.И.* Соотношение между эффективным и идеальным коэффициентами разделения при дистилляции и сублимации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 423–430. <https://doi.org/10.1134/S0020168516040096>
16. *Ke L., Zhang L., Zhang X., Li Z., Wang Z., Chen D., Zhou L., Chen S., Zheng L., Zhou X.* Medium-Volatile Impurity Distribution in Purification of Terbium Metal by Vacuum Distillation // Sep. and Purif. Technol. 2021. V. 266. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118566>
17. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия, 1969. 204 с.
18. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Из-во АН СССР, 1961. 396 с.

УДК 666.1.535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$, АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ Er_2O_3 И Yb_2O_3

© 2022 г. Н. М. Кожевникова*

*Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия***e-mail: nicas@binm.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Разработаны и синтезированы оксифторидные стекла в системе $\text{CaF}_2\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ при различном соотношении исходных компонентов. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 . По данным рентгенофазового анализа все образцы рентгеноаморфны, определена температура стеклования (t_g). Изучение локальной структуры методом ИК-спектроскопии показало, что стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[\text{BO}_3]$ - и $[\text{BO}_4]$ -группами, также происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием связей Bi--O--Si и сеткообразователей в виде $[\text{BiO}_6]$ -групп.

Ключевые слова: стекла, ИК-спектроскопия, редкоземельные ионы, ап-конверсионные люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X22080061

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется развитию физико-химической базы направленного рационального поиска и разработки новых материалов на основе стекол с необходимыми спектрально-люминесцентными свойствами, которые обладают относительно низкими температурами синтеза и позволяют вводить большие концентрации редкоземельных активаторов [1–7]. За последние годы стекла, особенно оксидные и оксифторидные, вызывают повышенный интерес из-за нелинейных оптических свойств, которые важны для создания широкополосных инфракрасных лазеров, устройств оптической памяти, для записи и сохранения информации. Ап-конверсионные люминофоры, преобразующие возбуждающее инфракрасное излучение в видимое на основе оксидных и оксифторидных стекол, нашли практическое применение в солнечных батареях, для получения люминесцирующих покрытий светодиодов и трехмерных многоцветных дисплеев, активных элементов лазеров, для биомедицинской визуализации. Для этих целей используются фториды, оксифториды, оксидные матрицы, легированные редкоземельными элементами (РЗЭ) [1–5]. Система $\text{CaF}_2\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ позволяет получать стекла составов широкого диапазона.

Целью данной работы является получение оксифторидных стекол системы $\text{CaF}_2\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ с различным соотношением компонентов, легированных оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 , изучение их физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств для использования в качестве ап-конверсионных люминофоров. Сведения об изучении люминесцентных свойств в этой системе в литературе отсутствуют.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Успешное развитие современной техники и технологии во многом обусловлено разработками новых высокоэффективных функциональных материалов, значительная часть которых относится к стеклам, которые играют двойную роль нелинейной и усилительной среды и обладают технологическими преимуществами синтеза [1–15]. Особый интерес с точки зрения создания люминофоров представляют стекла, допированные РЗЭ. Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности Y_2O_3 , Bi_2O_3 [1, 8, 9, 13]. В стеклах полосы поглощения более широкие за счет неоднородного уширения. Оксифторидные стекла сочетают в себе достоинства оксидных стекол (химическую и термическую стабильность) и фторидных (высокие квантовые выходы и широкие

Таблица 1. Состав образцов стекол и температура стеклования

Обозначение	Состав, масс. %	t_g , °C
Ст-1	20CaF ₂ –12SiO ₂ –15B ₂ O ₃ –15Bi ₂ O ₃ –8TiO ₂ –10ZnO–8Y ₂ O ₃ –8Yb ₂ O ₃ –4Er ₂ O ₃	525
Ст-2	22CaF ₂ –12SiO ₂ –13B ₂ O ₃ –15Bi ₂ O ₃ –8TiO ₂ –10ZnO–10Y ₂ O ₃ –8Yb ₂ O ₃ –2Er ₂ O ₃	536
Ст-3	18CaF ₂ –14SiO ₂ –14B ₂ O ₃ –16Bi ₂ O ₃ –8TiO ₂ –10ZnO–10Y ₂ O ₃ –9Yb ₂ O ₃ –1Er ₂ O ₃	539

полосы поглощения). Они обладают высокими показателями преломления, высокой плотностью, протяженной областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах [2–6]. Стекла, содержащие B₂O₃ и ZnO, характеризуются значительными областями стеклообразования, что позволяет варьировать их состав и свойства. Соактивирование стекол ионами висмута Vi³⁺ и РЗЭ приводит к увеличению квантового выхода люминесценции за счет перехода энергии с возбужденных уровней Vi³⁺ на R³⁺ [1, 6, 8, 9, 12].

Оксифторидные боросиликатные стекла имеют каркасную структуру с большим размером пустот, что облегчает зародышеобразование кристаллической фазы и в то же время ограничивает размеры образующихся частиц, что позволяет влиять на свойства люминофора посредством варьирования состава стекол и термообработки [2–6]. Оксифторидные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования, уникальными оптическими свойствами и возможностями практического применения в таких областях, как оптика, квантовая электроника, лазерные технологии [2–7, 12–15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали Bi₂O₃ квалификации “ос. ч.”, а также H₃BO₃, SiO₂, TiO₂, ZnO и CaF₂ “х. ч.” и “ч. д. а.”, Y₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃ “ос. ч.” с содержанием основного компонента 99.999%. Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали со спиртом в агатовой ступке до получения однородной гомогенной смеси, просушивали при температуре 100–150°C и плавляли в керамическом тигле при 850–950°C. Плавление проводили в течение 6–8 ч до полной гомогенизации расплава. Охлаждение проводилось инерционно вместе с печью. Синтез стекол в системе CaF₂–SiO₂–B₂O₃–Bi₂O₃–TiO₂–ZnO–Y₂O₃ проводился для трех составов, представленных в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием CuK_α-излучения в области углов $2\theta = 10^\circ\text{--}40^\circ$. Точность определения углов составляла 0.021°. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD 2003 г. Температуру стеклования (t_g) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронных термо-

аналитических комплексах NETZSCH STA 449F1. Навеску (15–20 мг) измельченного образца помещали в специальные платиновые тигли. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев образцов проводили со скоростью 10°C/мин до температуры 1200°C (точность определения температуры ±1°C).

Структурные особенности полученных стекол изучали методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–600 см⁻¹ с приставкой НПВО (кристалл ZnSe), в области 400–2000 см⁻¹ исследования проводили на порошках, спрессованных в таблетки с KBr. Отнесение полос в ИК-спектрах к тем или иным структурным элементам кристаллической решетки и локальной структуры стекол осуществляли в соответствии с известными данными [2, 8–11].

Люминесцентные характеристики образцов люминофоров с различной концентрацией оксидов эрбия и иттербия измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм (0.5 Вт/см²). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb³⁺–Er³⁺ представлена в работах [16, 17]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение вводилось внутрь сферы и фокусировалось на образце (размер пятна 1 см²). Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась как с помощью сферы, так и с помощью термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность ап-конверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 977 нм. Преобразование показаний TSL237 в мощность излучения осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр HC13 с измеренной мощностью. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции (B_{en}) определялся как отношение излученной мощности к поглощенной (P_{em}/P_{abs}). Поглощенную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного рассеивающего образца, не содер-

жащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} определены в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.39\%$ при переходах между уровнями ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы синтезированных стекол: $20\text{CaF}_2-12\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-10\text{ZnO}-8\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{Yb}_2\text{O}_3-4\text{Er}_2\text{O}_3$ (Ст-1), $22\text{CaF}_2-12\text{SiO}_2-13\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{Y}_2\text{O}_3-8\text{Yb}_2\text{O}_3-2\text{Er}_2\text{O}_3$ (Ст-2), $18\text{CaF}_2-14\text{SiO}_2-16\text{B}_2\text{O}_3-14\text{Bi}_2\text{O}_3-8\text{TiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{Y}_2\text{O}_3-9\text{Yb}_2\text{O}_3-1\text{Er}_2\text{O}_3$ (Ст-3), в которых оксид Y_2O_3 был частично замещен на лазерно-активные оксиды Er_2O_3 и Yb_2O_3 , рентгеноаморфны, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных пиков и наличие гало шириной $10^\circ-20^\circ$ (рис. 1). Температура стеклования стекол указана в табл. 1, с увеличением содержания Bi_2O_3 и CaF_2 параметр t_g возрастает.

В ИК-спектрах стекол Ст-1, Ст-2, Ст-3, снятых в диапазоне $400-2000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), доминирует интенсивная полоса поглощения в области $800-1100\text{ см}^{-1}$ с максимумом 896 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ в $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах [9]. Кроме того, в спектрах можно выделить еще три менее интенсивные полосы с максимумами около $673, 1239, 1353\text{ см}^{-1}$. Полоса в области $620-720\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, присутствие бора в четверной координации подтверждают полосы с максимумами 932 и 976 см^{-1} . Полоса около 766 см^{-1} относится к связи $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\text{}$, в которой кислородный мостик находится между тригональным и тетрагональным атомами бора [4-6]. Полоса в области $1200-1500\text{ см}^{-1}$ имеет сложную форму и является суперпозицией двух компонент – полосы поглощения с максимумом 1239 см^{-1} и линии вблизи 1320 см^{-1} , первая компонента соответствует асимметричным бор-кислородным колебаниям в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, вторая – $\text{Bi}-\text{O}^-$ -валентным колебаниям в BiO_3 . Полоса с максимумом 867 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям в $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах. Деформационные колебания концевых группировок $\text{Si}-\text{O}^-$ связаны с полосой около 818 см^{-1} , колебания связей $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ в островных группах $[\text{SiO}_4]$ соответствуют области с максимумом при 932 см^{-1} [9], к которой также относятся бор-кислородные колебания в тетраэдрах $[\text{BO}_4]$. Полосы в области $450-460\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями

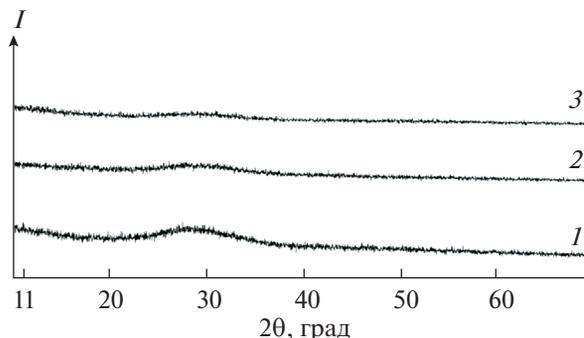


Рис. 1. Рентгенограммы стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

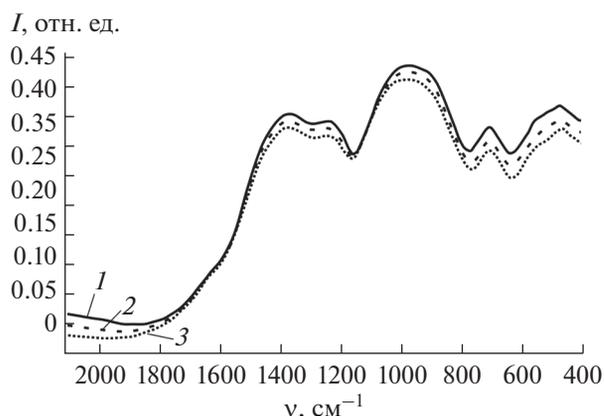


Рис. 2. ИК-спектры стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -мостиков и колебаниями связей $\text{Zn}-\text{O}$ [5-7]. Полосы с максимумами 668 и 689 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{O}$ в BiO_3 -пирамидах, полосы около 545 см^{-1} принадлежат колебаниям связей $\text{Ca}-\text{F}$ [8-11]. Анализ ИК-спектров полученных стекол показал, что основное состояние ионов висмута в системах – октаэдрическое с образованием групп $[\text{BiO}_6]$, тогда заряд ионов висмута – Bi^{3+} . Это позволяет предположить, что Bi_2O_3 выступает в качестве стеклообразующего оксида с формированием висмутатной структурной сетки из деформированных октаэдрических групп $[\text{BiO}_6]$ и происходит образование $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$ -связей. Стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[\text{BO}_3]$ - и $[\text{BO}_4]$ -группами, происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием связей $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$ и сеткообразователей в виде $[\text{BiO}_6]$ -групп [5].

В [18, 19] ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения. Ап-конверсионная люминесценция в ионах РЗЭ возни-

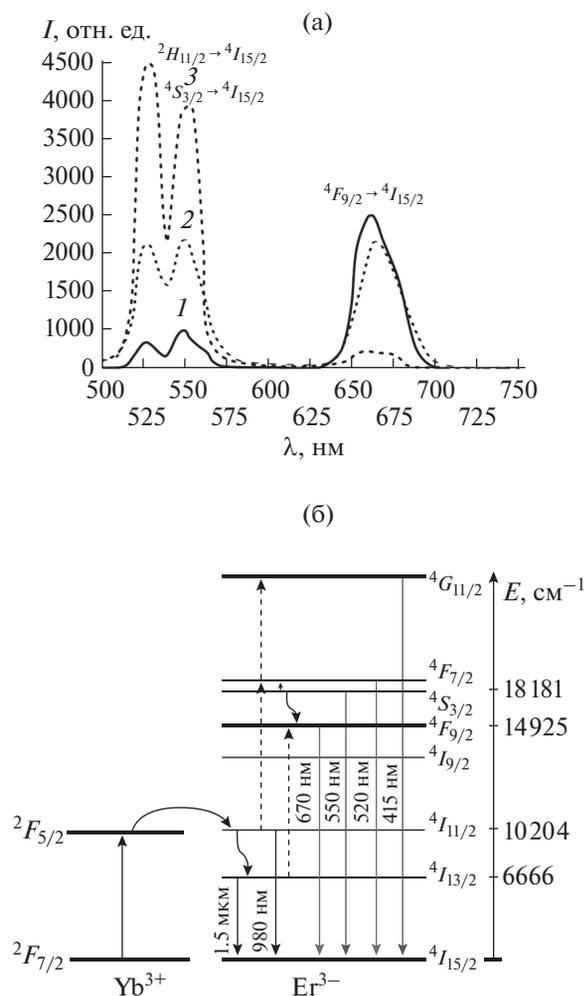


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе оксифторидных стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3) с разной концентрацией ионов активаторов (а) и схема реализации ап-конверсии в системе $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ по данным [16] (б).

кает в результате процессов, протекающих как внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межионным взаимодействиям с суммированием энергии. Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$) в спектрах ап-конверсионной люминесценции могут быть объяснены следующим образом (рис. 3). После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня ${}^4F_{7/2}$ в

результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$, что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 500–700 нм [2, 3, 18–20]. Спектры люминесценции обладают средней полосой излучения при 525 нм, интенсивной полосой излучения при 550 нм в зеленой области и средней полосой излучения при 663 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , а излучение при 663 нм в красной области спектра связано с переходом ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ионы-активаторы Er^{3+} являются центрами люминесценции люминофора, а сенсibiliзирующее действие ионов Yb^{3+} увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокому коэффициенту поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Вследствие низкой заселенности уровня ${}^4F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного ${}^4S_{3/2}$ через перенос энергии от иона Yb^{3+} с последующим распадом этих высоколежащих уровней в ${}^2H_{9/2}$ [13, 14]. При переходе с высоколежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Экспериментальные значения для энергетического выхода (B_{en}) составляют для Ст-1 0.17%, Ст-2 0.21%, Ст-3 0.39%. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{\text{en}} = 0.39\%$ при переходах ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (красная область спектра) составили 51 ± 5 и 22 ± 3 мкс. На рис. 4 [20] приведена схема энергетических уровней $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ и указаны основные процессы кооперативного межионного взаимодействия с суммированием энергии, которые могут приводить к заселению уровней ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} .

Наиболее эффективными механизмами заселения вышележащих электронных уровней ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ и ${}^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} в исследуемых материалах могут быть нелинейные ап-конверсионные механизмы 1 (рис. 4), в результате которых энергия двух возбужденных ионов Yb^{3+} передается одному иону Er^{3+} , находящемуся в основном состо-

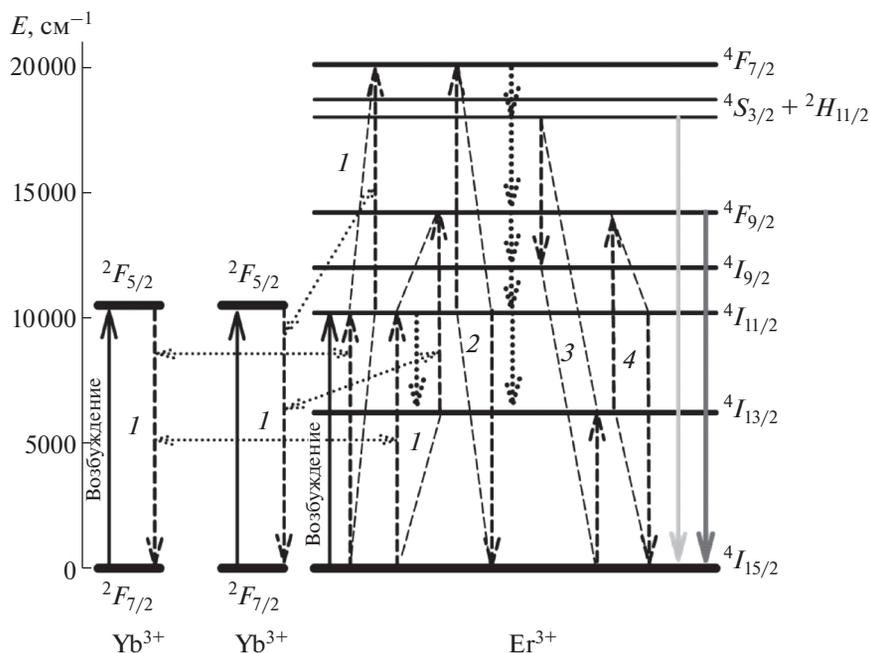


Рис. 4. Схема энергетических уровней и основные безызлучательные кооперативные процессы между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} по данным [20]: 1 – $2 \times ({}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})) + ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2}) / ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2} - {}^4F_{9/2})$ (Er^{3+}), ап-конверсия; 2 – ${}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2} + {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+}), ап-конверсия; 3 – ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{9/2} + {}^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}$ (Er^{3+}), кросс-релаксация; 4 – ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{9/2} + {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ (Er^{3+}), ап-конверсия.

янии ${}^4I_{15/2}$, и 2, в результате которого два иона Er^{3+} в возбужденном состоянии ${}^4I_{11/2}$ разменивают свою энергию, при этом один из ионов Er^{3+} переходит в вышележащее состояние ${}^4F_{7/2}$ [21]. Однако в результате конкурирующего безызлучательного механизма кросс-релаксации 3 (рис. 4) происходит эффективная разгрузка состояний ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$. Электронный уровень ${}^4F_{9/2}$ может эффективно заселяться как за счет спонтанного распада ионов Er^{3+} с уровней ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$, так и за счет нелинейного ап-конверсионного взаимодействия 4 (рис. 4) [21].

Ст-2, 0.39% – Ст-3. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.39\%$ при переходах ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ составили 51 ± 5 и 22 ± 3 мкс.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована видимая люминесценция Er^{3+} и Yb^{3+} (525–550 и 663 нм) в стеклах, легированных Er^{3+} и Yb^{3+} , при возбуждении светом с длиной волны 977 нм. Образцы стекол Ст-1–Ст-3 обладают высокой интенсивностью переходов ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} и широкими полосами люминесценции. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Экспериментальные значения для энергетического выхода (B_{en}) для активированных стекол составляют: 0.17% – Ст-1, 0.21% –

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaewako J., Boonin K., Yasaka P. et al.* Optical and Luminescence Characteristics of Eu^{3+} Doped Zinc Bismuth Borate (ZBB) Glasses for Red Emitting Device // Mater. Res. Bull. 2015. V. 71. P. 37–41.
2. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics // J. Fluorine Chem. 2015. V. 172. P. 22–50.
3. *Gugov I., Mueller M., Ruessel C.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics Co-Doped with Er^{3+} and Yb^{3+} – Crystallization and Upconversion Spectroscopy // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 1001–1007.
4. *Rault G., Adam J.L., Smektala F., Lucas J.* Fluoride Glass Compositions for Waveguide Applications // J. Fluorine Chem. 2001. V. 110. № 2. P. 165–173.

5. *Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Yu.A. et al.* Oxyfluoride Glasses for Red Phosphors // *Mater. Phys. Mech.* 2013. V. 17. P. 135–141.
6. *Polishchuk S.A., Ignat'eva L.N., Marchenco Yu.V. et al.* Oxyfluoride Glasses // *Glass Phys. Chem.* 2011. V. 37. № 3. P. 1–20.
7. *Лойко П.А., Рачковская Г.Е., Захаревич Г.Б. и др.* Новые люминесцирующие оксифторидные стекла с ионами европия и иттербия // *Стекло и керамика.* 2014. № 2. С. 3–6.
8. *Laczka M., Stoch L., Gorecki J.* Bismuth-Containing Glasses as Materials for Optoelectronics // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 186. P. 279–291.
9. *Oprea I., Hesse H., Betler K.* Optical Properties of Bismuth Borate Glasses // *Opt. Mater.* 2004. V. 26. P. 235–237.
10. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
11. *Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др.* Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия, 1972. 304 с.
12. *Bale S., Rahman S., Awasthi A.M., Sathe V.* Role of Bi_2O_3 Content on Physical, Optical and Vibrational Studies in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--B}_2\text{O}_3$ Glasses // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. P. 699–703.
13. *Yasaka P., Boonin K., Limsuwan P. et al.* Physical, Structural and Luminescence Properties of $\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ Glass System // *Appl. Mech. Mater.* 2013. V. 431. P. 8–13.
14. *Левицкий И.А., Дяденко М.В., Папко Л.Ф.* Получение оптических стекол на основе системы $\text{BaO--La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ // *Стекло и керамика.* 2011. № 10. С. 3–6.
15. *Князян Н.Б.* Оксифторидные боросиликатные стекла // *Химические и экологические технологии.* 2012. Вып. 15. № 2. С. 1–23.
16. *Кузнецова Ю.О.* Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // *Изв. Самарского науч. центра РАН.* 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
17. *Жукова Е.В., Сиротина В.А., Севостьянова Т.С. и др.* Свинцовые оксифторидные боросиликатные стекла, активированные редкоземельными элементами // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2016. Т. 30. № 3. С. 108–110.
18. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // *Письма в ЖЭТФ.* 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
19. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
20. *Крутько В.А., Рябова А.В., Комова М.Г., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Лощенов В.Б.* Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений $\text{Gd}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$, $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} для диагностики рака // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51.
21. *Лазер на кристаллах иттрий-алюминиевого граната* // *Тр. ИОФАН.* 1989. Т. 19. С. 5–68.

УДК 666.112.9:539.42:534:16

МИКРОМЕХАНИКА УДАРНОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$

© 2022 г. И. П. Щербаков¹, А. Е. Чмель¹, *

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии
наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

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

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

Стекла системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ применяются в качестве защитных покрытий, в частности, для материалов с низким КТР. Сочетание метода акустической эмиссии и спектроскопии КР позволило связать особенности механического отклика на ударное воздействие стекол с модификацией их строения при изменении концентрации легирующей добавки TiO_2 в диоксиде кремния. При содержании в стекле около 8 мол. % TiO_2 начальные признаки разделения фаз проявились не только в спектрах КР, но в резком изменении характера разрушения композита.

Ключевые слова: стекла $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, ударное повреждение, акустическая эмиссия, спектроскопия КР

DOI: 10.31857/S0002337X22080103

ВВЕДЕНИЕ

Способность существенно снижать коэффициент температурного расширения (КТР) у аморфного SiO_2 при легировании диоксидом титана была обнаружена и запатентована компанией Corning Inc в 1943 г. [1].

Последующие интенсивные исследования стекол системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ показали, что близкий к нулевому КТР бинарного стекла достигается при содержании TiO_2 6–7 мол. % (в зависимости от метода синтеза стекла), а после увеличения легирующей добавки свыше примерно 11 мол. % возникает девитрификация стекла.

В настоящее время стекла $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ применяются в качестве компонентов каталитических систем [2, 3]; в виде аэрогелей/аэрозолей (диоксид кремния вносит в них необходимую текстуру, а диоксид титана генерирует каталитическую активность) [4], а также в качестве защитных покрытий, в особенности для материалов с низким КТР [5–7].

Существует большое число публикаций с описанием структуры стекла $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ преимущественно по данным рентгеновских измерений и методами колебательной спектроскопии с отнесением полос в ИК-спектрах и спектрах КР [8, 9]. Также известны механические параметры, такие как микротвердость [10] и упругие свойства [11, 12]. Тем не менее, механическая стабильность (стойкость к разрушению) бинарных стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ очень слабо освещена в литературе, хотя имеются

сведения о том, что модифицирующие добавки TiO_2 вводятся в многокомпонентные силикатные стекла с целью повышения степени связности сетки стекла [13, 14].

Цель настоящей работы – прямое исследование накопления микротрещин при ударном повреждении поверхности стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ с различным содержанием диоксида титана в области пониженного КТР методом акустической эмиссии (АЭ).

Морфология разрушения наблюдалась с помощью оптической фотографии. Параметры накопления микротрещин были сопоставлены со свойствами стекла на наноструктурном уровне методом низкочастотной спектроскопии КР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были синтезированы высокотемпературным нагревом тетрахлоридов кремния и титана с содержанием TiO_2 0, 2.2, 7.3 и 7.9 мол. %. Выбор указанных конкретных концентраций был обусловлен следующими соображениями. Известно [15], что при концентрации от 2 мол. % и выше Ti входит в силикатную сетку в четверной координации, которая трансформируется в шестерную при концентрации примерно 9 мол. % с последующей девитрификацией [16]. При содержании TiO_2 от 0 до 8 мол. % (т.е. в диапазоне выбранных концентраций образцов) имеет место

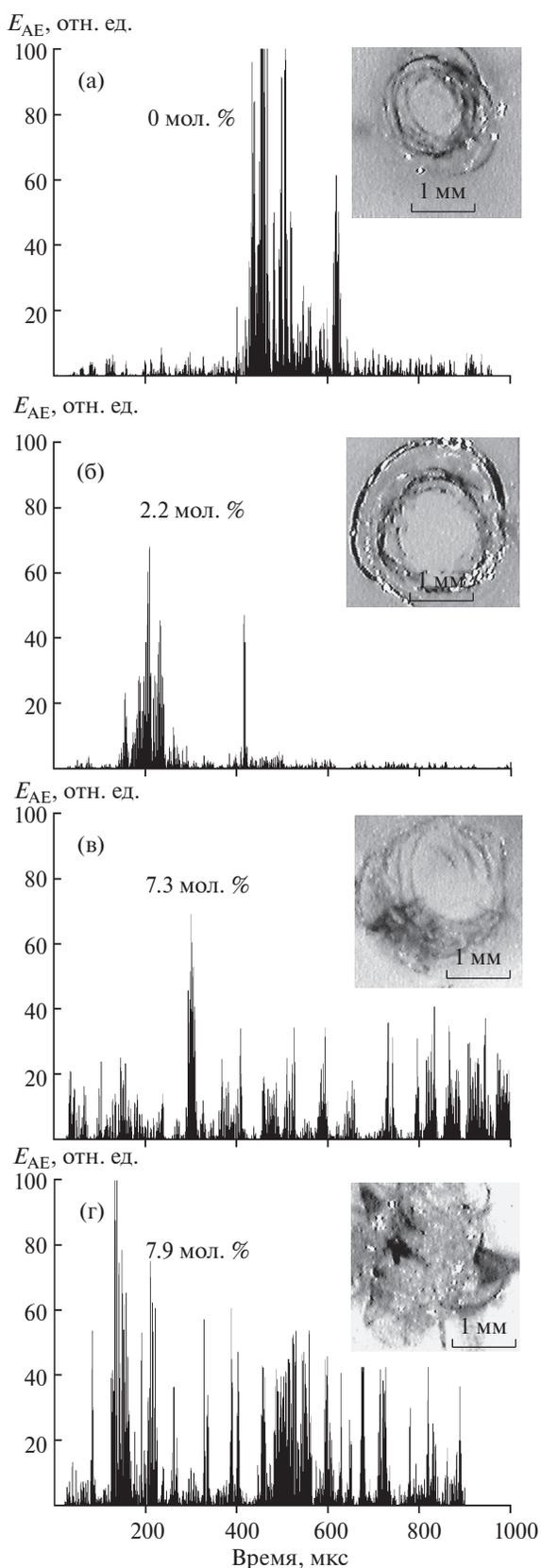


Рис. 1. Временные серии импульсов АЭ, возбужденные ударом бойка в образцах с различным содержанием TiO_2 ; на вставках – фотографии кратеров разрушения.

линейное уменьшение КТР стекол $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ от 5×10^{-7} до $-5 \times 10^{-7} \text{C}^{-1}$ [17].

Повреждение образцов производилось ударом груза, падающего на заостренный стальной боек, поставленный на поверхность образца. При выборе способа нагружения исходили из того, что локальное (диаметр ~ 1 мм) разрушение позволяет оценить морфологию дефекта и многократно повторять эксперимент в хорошо воспроизводимых условиях. Детектором АЭ служила пластина из керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, пьезоэлектрический коэффициент которой более чем на 2 порядка величины выше такового для кварца. Сигналы АЭ поступали на вход аналогово-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Продолжительность сбора сигналов всех типов составляла 1 мс; временное разрешение 20 нс. Спектры КР в области $10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ записаны на тройном монохроматоре Spex Model 1401.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Акустическая эмиссия. На рис. 1 показаны временные развертки АЭ, возбужденной точечным ударом в образцах SiO_2 с различным содержанием оксида титана. Квадрат амплитуды (A^2) в импульсах пропорционален энергии (E), выделенной при развитии микротрещин. Можно видеть, что продолжительность излучения звука существенно больше в образце с высоким содержанием TiO_2 по сравнению с материалом с нулевым или незначительным содержанием легирующей добавки. По-видимому, это объясняется тем, что введение оксида титана снижает модуль упругости стекла [10] и распространение ударной волны продолжается более длительное время.

На фотографиях повреждений (рис. 1) можно видеть, что в чистом SiO_2 и при концентрации легирующей добавки до 7.3 мол. % разрушение имеет вид усеченного конуса, образованного ударной волной. При концентрации TiO_2 7.9 мол. % на фотографии неупорядоченный раздробленный материал.

На рис. 2 показаны распределения числа импульсов АЭ в зависимости от энергии в импульсе в виде зависимостей $N(E > \epsilon)$ от ϵ , где N – число импульсов, энергия которых E (вертикальная ось) выше величины ϵ , принимающей последовательно значения энергии в зарегистрированных импульсах АЭ. Распределения построены в полулогарифмическом масштабе, в котором зависимость N от ϵ в образцах с различным содержанием TiO_2 проявилась отрезками прямых с различным наклоном, соответствующих соотношению

$$\lg N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon, \quad (1)$$

где a – наклон прямой. Освобождаясь от логарифма, получаем выражение (1) в экспоненциальной форме

$$N(E > \epsilon) \propto \exp(-a\epsilon). \quad (2)$$

Экспоненциальный (пуассоновского типа) закон распределения энергии сигналов АЭ указывает на случайный характер образования микротрещин, в котором параметр a (наклон прямых) отражает относительный вклад “больших” и “малых” событий в процесс накопления дефектов. В данном случае при малых значениях параметра ϵ (область наиболее сильных АЭ-импульсов) количество импульсов приблизительно одинаковое при повреждении всех образцов, тогда как больший наклон a при росте концентрации диоксида титана до 7.3 мол. % указывает на увеличение относительного вклада в распределение по энергиям мелких трещин. В то же время, при концентрации TiO_2 7.9 мол. % наклон зависимости $N(E > \epsilon)$ от ϵ вновь уменьшается ввиду перехода к хрупкому разрушению (рис. 1г, фото) с ростом количества более крупных трещин, что можно объяснить началом кристаллизации стекла.

Действительно, содержание диоксида титана 6–9 мол. % в стеклах $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ является пограничным для девитрификации стекла с формированием кристаллов рутила и анатаза. В различных исследованиях для критической концентрации начала разделения фаз назывались содержания TiO_2 8.5 мас. % (6.4 мол. %) – фиксировались точечные вкрапления кристаллитов [18], 11.5 мас. % (8.6 мол. %) [19], 12 мас. % (9 мол. %) [16] в зависимости от способа синтеза бинарного стекла. В нашем случае беспорядочное разрушение аморфно-кристаллической структуры проявилось при концентрации TiO_2 7.9 мол. %.

Спектроскопия КР. Колебательная спектроскопия широко применяется для анализа состояния титан-силикатной сетки по положению и интенсивности структурных полос в спектре в зависимости от состава образцов. В частности, ранее было показано [20], что интенсивность полос 935 и 1105 см^{-1} в спектре КР, ответственных за содержание в бинарном стекле мостиков Si--O--Ti [5], растет с увеличением концентрации TiO_2 до 7–8 мол. %, а при дальнейшем росте содержания легирующей добавки их интенсивность остается постоянной (рис. 3). Последнее обстоятельство согласуется с приведенным выше результатом механических испытаний, показавшим, что именно при концентрации TiO_2 7.9 мол. % в стекле начинается выпадение кристаллитов, а новых мостиков Si--O--Ti почти не образуется.

В настоящей работе методом низкочастотной спектроскопии КР была выполнена оценка надмолекулярного строения образцов с различным содержанием оксида титана. Наблюдался так на-

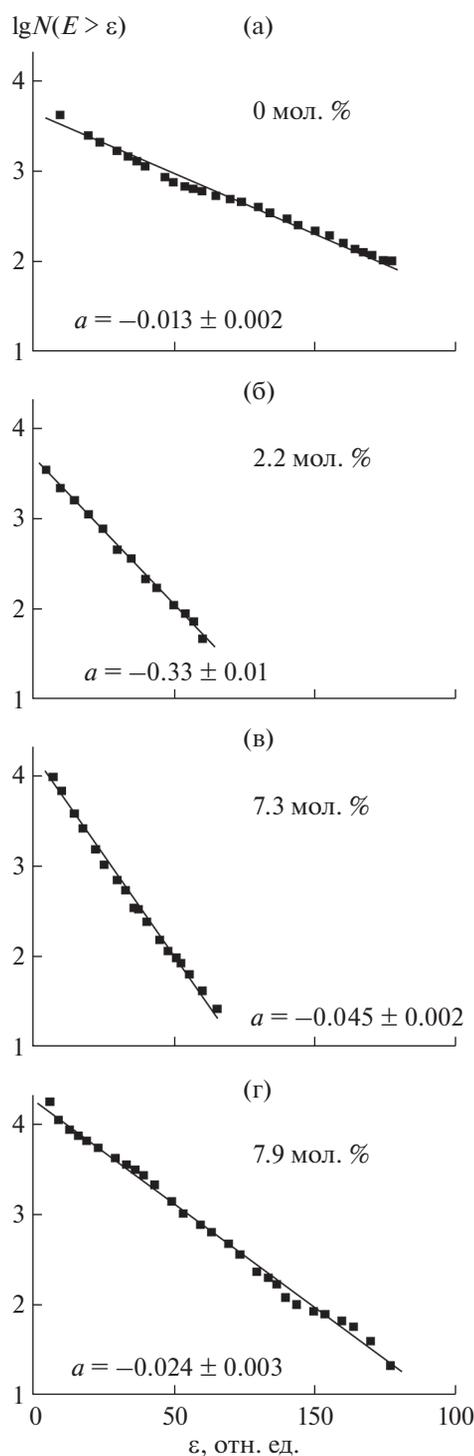


Рис. 2. Распределения числа импульсов АЭ в зависимости от энергии в импульсе.

зываемый “бозонный пик”, чувствительный к радиусу дальнего порядка в неупорядоченных твердых телах, в частности в стеклах. Природа и положение пика отражают характер и степень структурных корреляций, ограниченных нанометровым масштабом [21].

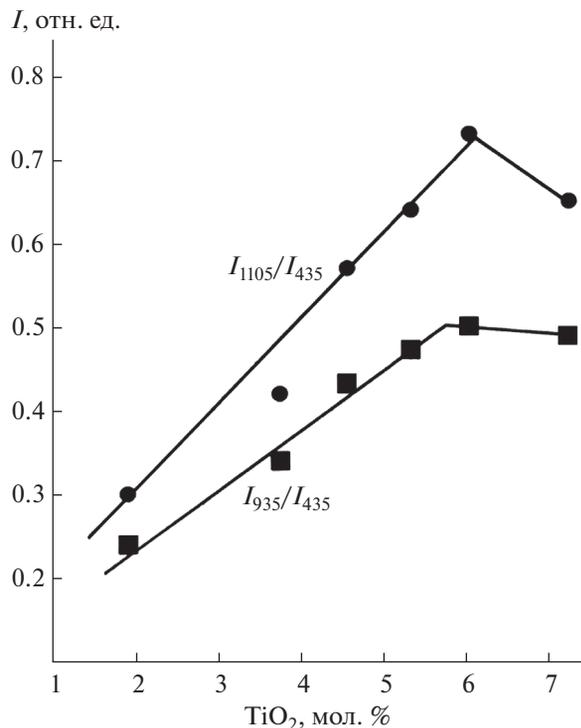


Рис. 3. Интенсивности полос КР 1105 и 935 см^{-1} , отнесенные к интенсивности “стандартной” полосы 435 см^{-1} в спектре SiO_2 , в зависимости от содержания TiO_2 в бинарном стекле (воспроизведено из [20]).

На рис. 4а показаны спектры КР в области 10–100 см^{-1} , в которых проявляется широкая полоса бозонного пика. Положение максимума полосы ω_b , определяется формулой

$$\omega_b \approx 0.7v/R_{cor}, \quad (3)$$

где v – скорость звука; R_{cor} – радиус структурной корреляции [22]. В легированных образцах наблюдается низкочастотный сдвиг полосы при содержании TiO_2 от 2.2 до 7.9 мол. %. Эффект не мог быть связан с изменением скорости звука при изменении состава стекол. Скорость звука пропорциональна квадратному корню из модуля Юнга, уменьшение которого составляет при введении легирующей добавки 7.9 мол. % лишь 5% [9]; плотность также почти неизменна, поскольку большая плотность TiO_2 по сравнению с SiO_2 (4.2 против 2.2 г/см^3) компенсируется большим размером тетраэдров TiO_4 с увеличением свободного объема [15]. Поэтому изменение положения бозонного пика с 61 см^{-1} в чистом SiO_2 до примерно 49, 42 и 41 см^{-1} в бинарных стеклах с содержанием TiO_2 2.2, 7.3 и 7.9 мол. % соответственно показывает увеличение величины R_{cor} при приближении к критической концентрации примеси (рис. 4б), выше которой бинарные связи Si-O-Ti не образуются. Рост радиуса корреляции структурно обу-

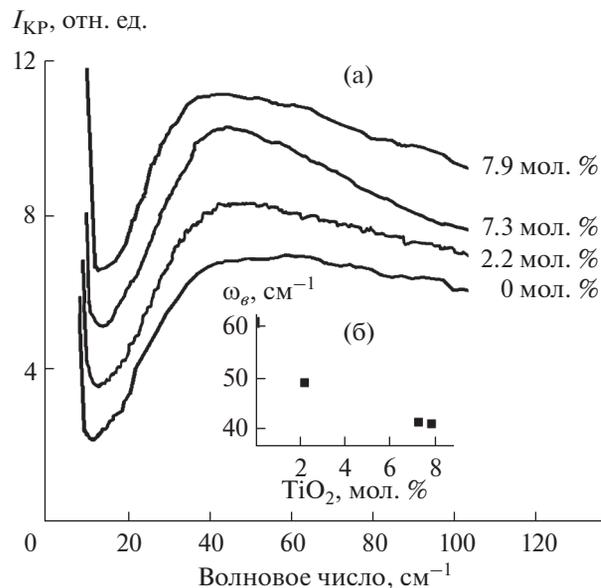


Рис. 4. Спектры КР стекол $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (а) и положение в спектре бозонного пика в зависимости от содержания TiO_2 (б).

словлен увеличением масштаба элементов стеклообразующей сетки из-за более длинной связи Ti-O по сравнению со связью Si-O (1.84 \AA против 1.62 \AA [23]). Таким образом, оба спектроскопических маркера стабильности системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ – интенсивность полос дублета КР 935–1105 см^{-1} и положение бозонного пика – коррелируют с выраженным изменением характера разрушения стекла при концентрации диоксида титана около 8 мол. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер ударного разрушения стекол $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (содержание диоксида титана от 0 до 7.9 мол. %) сопоставлен с изменениями радиуса структурной корреляции R_{cor} в неупорядоченных системах, определенными по положению низкочастотного “бозонного пика” в спектре КР. Показано, что величина R_{cor} растет при увеличении содержания легирующей добавки в бинарном стекле из-за большего объема тетраэдров TiO_4 , сопряженных с элементами SiO_4 . Одновременно в разрушаемом поверхностном слое стекла распределение трещин по размерам смещается в сторону более мелких дефектов. При достижении концентрации TiO_2 7.9 мол. % стеклообразующая сетка теряет устойчивость, происходит частичная кристаллизация, размер трещин вновь увеличивается, а морфология разрушения приобретает нерегулярный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nortberg M.E.* Glass Having an Expansion Lower than That of Silica: U.S. Patent 2,326,059. 1943.
2. *Smeets V., Boissière C., Sanchez C., Gaigneaux E.M., Peeters E., Sels B.F., Dusselier M., Debecker D.P.* Aerosol Route to TiO₂-SiO₂: Catalysts with Tailored Pore Architecture and High Epoxidation Activity // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 1610–1619.
3. *Баранчиков А.Е., Копица Г.П., Ёров Х., Силягина Н., Лермонтова С.А., Павлова А.А., Котцов С., Гарамус В., Рюхтин В.* Бинарные аэрогели на основе SiO₂-TiO₂: анализ структуры методами малоуглового рассеяния // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. С. 774–784.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21060052>
4. *Ёров Х.Э., Силягина Н.А., Баранчиков А.Е., Лермонтов С.А., Борило Л.П., Иванов В.К.* Бинарные аэрогели SiO₂-TiO₂: синтез в новых сверхкритических средах и исследование термической стабильности // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 11. С. 1391–1398.
5. *Соколов В., Плотниченко В., Дианов В.* Квантово-химическое моделирование титановых центров в титаносиликатных стеклах // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 11. С. 1393–1408.
6. *Henderson G., Fleet M.* The Structure of Ti Silica Glasses by Micro-Raman Spectroscopy // *Can. Mineral.* 1995. V. 33. P. 399–408.
7. *Scannell G., Laille D., Célerié F., Huang L., Rouxel T.* Interaction between Deformation and Crack Initiation under Vickers Indentation in Na₂O-TiO₂-SiO₂ Glasses // *Front. Mater.* 2017. V. 4. № 6.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2017.00006>
8. *Gulati S.* Mechanical Properties of SiO₂ vs. SiO₂-TiO₂ Bulk Glasses and Fibers // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992. V. 244. P. 67–83.
9. *Павлова Г.А.* Свойства и структура стекол системы SiO₂-TiO₂ // *Физика и химия стекла.* 1982. Т. 8. С. 395–405.
10. *Кухаренко С.А., Шило А.Е., Иценко П.П., Куцай А.Н.* Влияние диоксида титана на структуру силикатных многокомпонентных стекол // *Сверхтвердые материалы.* 2010. № 6. С. 41–54.
11. *Казьмина О.В., Семухин Б.С., Елистратова А.В., Опаренков Ю.В.* Влияние малых добавок диоксида титана на физико-механические свойства пено-стекляных материалов // *Вестн. ТГУАСУ.* 2014. № 2. С. 110–117.
12. *Afik M., Zarrucki J.* Protective Coatings TiO₂-SiO₂ on Steel Obtained by Deep Coating // *J. Mater. Sci. Lett.* 1994. V. 17. P. 1301–1304.
13. *Du W., Cai Sh., Zhang Y., Chen H.* Preparation and Optical Application of SiO₂-TiO₂ Composite Hardening Coatings with Controllable Refractive Index by Synchronous Polymerization // *Coatings.* 2021. V. 11. № 2. P. 129–144.
14. *Thim G.P., Oliveira M.A.S., Oliveira E.D.A., Melo F.C.L.* Sol-Gel Silica Film Preparation from Aqueous Solutions for Corrosion Protection // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 273. № 1–3. P. 124–128.
15. *Scannell G., Huang L.* Structure and Thermo-Mechanical Response of Na₂O-TiO₂-SiO₂ Glasses to Temperature // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. V. 453. P. 46–58.
16. *Schultz P.C.* Binary Titania-Silica Glasses Containing 10 to 20 wt. % TiO₂ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 59. P. 214–219.
17. *Kamiya K., Sakka S.* Thermal Expansion of TiO₂-SiO₂ and TiO₂-GeO₂ Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 1982. V. 52. P. 357–363.
18. *Minehan W.T., Schaefer M.R., Brass G.L.* Novel Model for the Sintering of Titania-Silica Powder Compacts with a Bimodal Pore-Size Distribution // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 147 & 148. P. 582–587.
19. *Evans D.L.* Solid Solution of Titania in Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. P. 418–419.
20. *Knight D.S., Pantano C.G., White W.B.* Raman Spectra of Gel-Prepared Titania-Silica Glasses // *Mater. Lett.* 1989. V. 8. № 5. P. 156–160.
21. *Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П.* Низкочастотное рассеяние света в стеклообразных материалах // *Физика и химия стекла.* 1989. Т. 15. С. 331–344.
22. *Ovsyuk N.N., Novikov V.N.* Influence of Structural Disorder on Raman Scattering in Amorphous Porous Silicon // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 23. P. 14615 (3 pages).
23. *Farges F., Brown G., Navrotsky A., Gan H., Rehr J.* Coordination Chemistry of Ti(IV) in Silicate Glasses and Melts: II. Glasses at Ambient Temperature and Pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 3039–3053.

УДК 547.245:541.64

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ CaO–Al₂O₃ (48 : 52 мас. %) НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Si₃N₄

© 2022 г. К. А. Ким¹, *, А. С. Лысенков¹, С. В. Федоров¹,
Н. В. Петракова¹, М. Г. Фролова¹, С. Н. Перевислов², Ю. Ф. Каргин¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской
академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: const552@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Керамика на основе Si₃N₄ получена методом горячего прессования в интервале температур 1550–1650°C с использованием исходных порошков α-Si₃N₄ и спекающей добавки системы CaO–Al₂O₃ (48 : 52 мас. %). Приведены результаты дилатометрии, СЭМ и рентгенофазового анализа исходных порошков и керамики, микротвердость и плотность керамических образцов. Установлено, что спекающая добавка взаимодействует с Si₃N₄ с образованием Ca-α-SiAlON. При содержании 40 мас. % спекающей добавки нитрид кремния полностью переходит в Ca-α-SiAlON. Выявлены закономерности влияния количества спекающей добавки на свойства керамических образцов.

Ключевые слова: керамика, нитрид кремния, сиалон, горячее прессование, жидкофазное спекание

DOI: 10.31857/S0002337X22080048

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные керамические материалы обретают все больший спрос ввиду своих уникальных свойств. В настоящее время керамические материалы применяются во многих технических отраслях, а также в медицине и науке. Особым спросом пользуется высокопрочная керамика на основе бескислородных соединений: карбиды кремния и бора, а также нитрид кремния [1, 2]. Несмотря на высокий спрос на изделия из высокопрочной керамики, их использование осложняют два главных фактора – дороговизна и сложность получения, обусловленные высокой температурой обжига. Одним из способов решения проблемы снижения температуры обжига является применение спекающих добавок, которые способствуют жидкофазному спеканию и уплотнению керамики при более низких температурах [3–8].

Нитрид кремния является одним из наиболее перспективных и востребованных видов керамики. Изделия на основе нитрида кремния обладают хорошими механическими характеристиками, высокой химической и термической стойкостью [9–14]. Ковалентный тип связи нитрида кремния обуславливает сложности с уплотнением и спеканием керамики на его основе ввиду низкой диффузионной активности материала. Для получения ке-

рамики на основе нитрида кремния с плотностью, близкой к теоретической, используют методы горячего и изостатического прессования со спекающими добавками, способствующими жидкофазному спеканию. Известны работы, в которых для получения нитридкремниевой керамики применялись спекающие добавки Al₂O₃, YAG, MgO, TiO₂ [15–25], температура обжига при этом составляет не менее 1750°C. Свойства такой керамики определяют тип и концентрация используемой спекающей добавки, при этом в межзеренном пространстве образуются сиалоны и/или сложные оксиды.

Нитрид кремния, помимо существования в виде аморфной фазы (ультрадисперсные порошки), характеризуется образованием трех кристаллических модификаций: α-Si₃N₄, β-Si₃N₄ и γ-Si₃N₄. Кристаллические структуры α- и β-модификаций нитрида кремния относятся к тригональной (пр. гр. *P31c*) и гексагональной (*P6₃*) сингонии соответственно, а γ-модификация (*Fd3m*) – к кубической (синтезирована при высоких температурах и давлении 35 ГПа) [1, 2, 26]. Процесс перехода из α- в β-фазу сопровождается необратимыми структурными изменениями при температурах не менее 1600°C [27]. Консолидация нитрида кремния также сопровождается α–β-переходом. Выяснено, что процесс перехода α-Si₃N₄, полученного

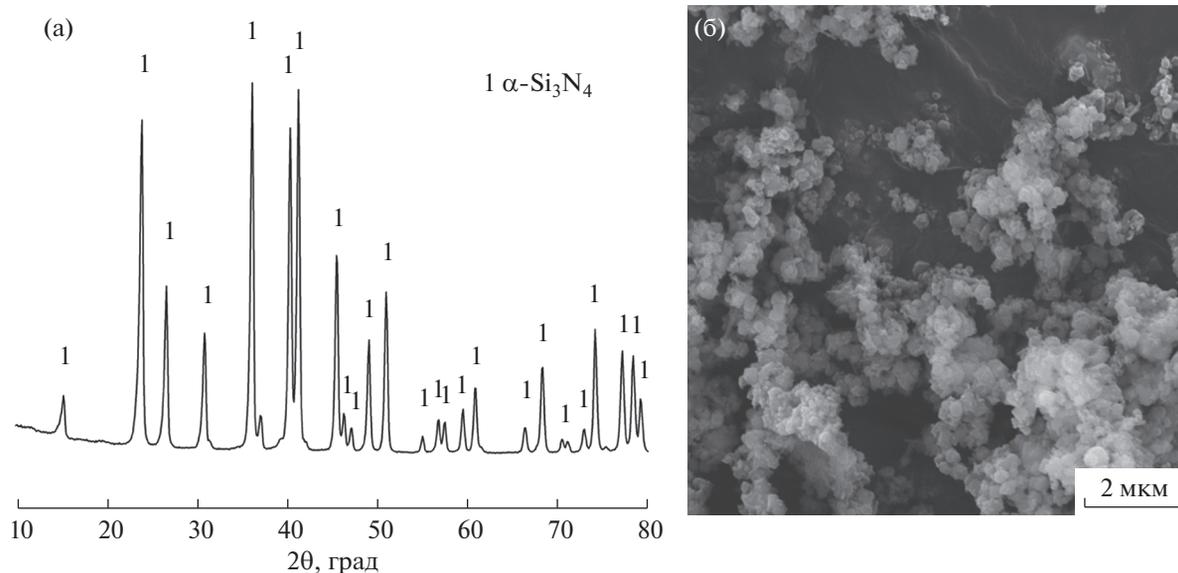


Рис. 1. Дифрактограмма исходного порошка Si_3N_4 (а) и его СЭМ-изображение.

газофазным осаждением, в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ не происходит вплоть до 1800°C без использования спекающих добавок [27, 28]. Однако под воздействием высокого внешнего давления возможно получение плотной керамики $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В работе [29] описывается возможность $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода Si_3N_4 при температуре 1900°C при давлении 5 ГПа. Методом горячего изостатического прессования были получены плотные образцы керамики $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ из исходного порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с размером зерна 0.1 мкм без использования спекающих добавок [29]. Подобные результаты описаны в работе [30], в которой образцы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ получены с использованием порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ при температуре 1900°C и давлении 5.5 ГПа.

Целью данной работы является получение керамики на основе нитрида кремния с использованием легкоплавкой спекающей добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ эвтектического состава $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 48 : 52$ мас. % с $t_{\text{эвт}} = 1371^\circ\text{C}$ [31] и изучение влияния содержания добавки на фазовый состав и свойства образцов.

Таблица 1. Используемые составы

Образец	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, мас. %	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, мас. %
SN5	95	5
SN10	90	10
SN15	85	15
SN30	70	30
SN40	60	40
SN50	50	50

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нитридкремниевой керамики использовали высокочистый порошок нитрида кремния (Ube Industries, Япония, марка SN-E10) с содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ не менее 95% и размерами частиц в диапазоне 70–250 нм (рис. 1).

Спекающую добавку эвтектического состава $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 48 : 52$ мас. % получали методом твердофазного синтеза с использованием CaCO_3 (“ч. д. а.”) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (“ч. д. а.”). Исходные компоненты смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 40 мин. В качестве мелющих тел использовали шары из ZrO_2 диаметром 5 мм, массовое соотношение шаров к порошку – 5 : 1. Полученную суспензию сушили при температуре 80°C , затем проводили термообработку в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 60 мин. Синтезированную добавку снова измельчали в планетарной мельнице и повторно проводили термообработку при температуре 1200°C в течение 60 мин. По данным РФА, полученная добавка представлена тремя фазами: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и CaAl_2O_4 (рис. 2а) с размерами частиц в диапазоне 1–5 мкм (рис. 2б).

Порошки нитрида кремния и полученной спекающей добавки смешивали в разных соотношениях в среде изопропилового спирта с использованием мелющих шаров из ZrO_2 в планетарной мельнице. Содержание спекающей добавки в смесях составляло от 5 до 50 мас. %. В табл. 1 указаны маркировки и составы исследуемых смесей порошков.

Полученные смеси порошков компактировали в виде цилиндрических заготовок диаметром 25 и высотой 8–10 мм в стальной пресс-форме и

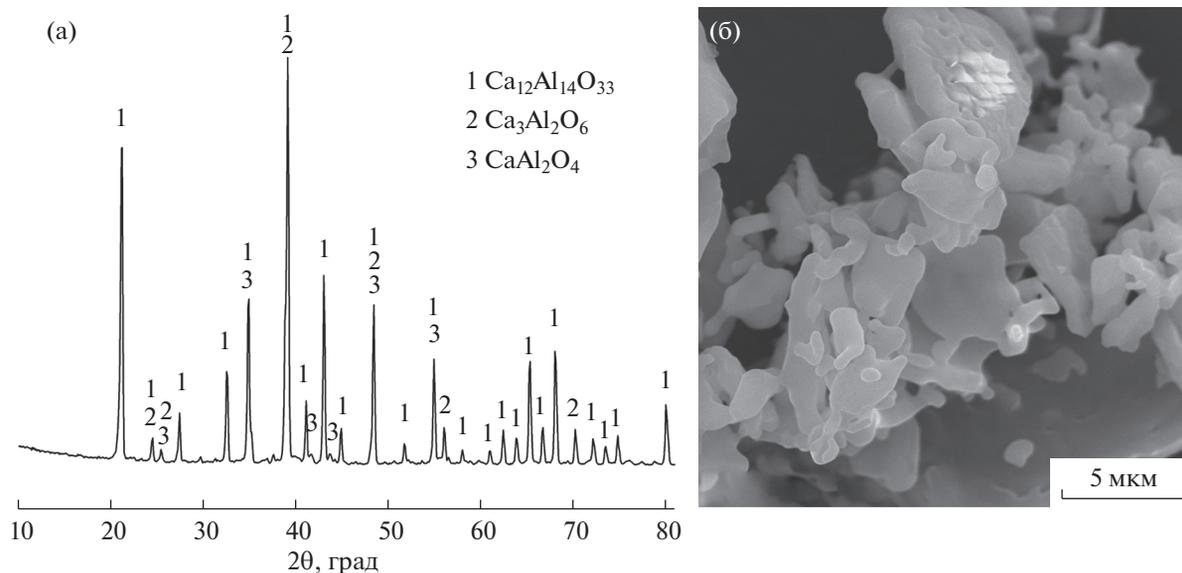


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение (б) порошка спекающей добавки $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

обжигали методом горячего прессования в атмосфере азота в интервале температур $1550-1650^\circ\text{C}$ при давлении 30 МПа и изотермической выдержке 1 ч. Выбор режима обжига обусловлен dilatометрическими исследованиями.

Фазовый анализ образцов проводили методом РФА (XRD ДРОН-3, излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$, скорость сканирования $2\theta = 2$ град/мин) с использованием базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD (набор 1–2012). Морфологию и микроструктуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM, Tescan Vega II SBN), плотность определяли гидростатическим взвешиванием. Микротвердость по Виккерсу керамических образцов определяли с помощью микротвердомера Micro-hardness Tester 401/402 MVD Shanghai. Регистрацию кривых непрерывной усадки исходных смесей и определение ТКЛР керамических образцов проводили при помощи dilatометра NETZSCH DIL 402 C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно кривым непрерывной усадки, приведенным на рис. 3, температуры начала усадки образцов SN5 и SN10 составляют 1468 и 1500°C соответственно. У образца SN30 с большим содержанием добавки наблюдается ступенчатое изменение усадки при температурах 1313 и 1503°C . Видно, что изменение содержания добавки влияет на степень усадки исходных смесей, при этом наибольшее значение усадки наблюдается у образца SN30 (-17.12%).

После спекания образцы не являются однофазными, а их фазовый состав и соотношение фаз за-

висят от условий обжига. На рис. 4 приведены рентгенограммы керамических образцов SN5, SN10, SN15, SN30, полученных горячим прессованием при 1600°C . В образцах SN5 и SN10 заметно наличие фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (изменение ее содержания приведено в табл. 2), что согласуется с данными [32, 33] о влиянии добавки на $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение Si_3N_4 . Однако с увеличением концентрации добавки в образцах SN15 и SN30 происходит смещение характерных пиков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в сторону меньших углов 2θ с заметным уменьшением интенсивности (вставка к рис. 4). Анализ рентгенограмм синтезированных образцов указывает на то, что увеличение содержания добавки алюминатов кальция более 10 мас. % приводит к образованию $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ с одновременным уменьшением доли фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Данное явление обусловлено взаимодействием спекающей добавки с нитридом кремния. Массовое соотношение α - и β -фаз нитрида кремния и образующегося $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ в керамике с разным содержанием спекающей добавки, рассчитанное методом Ритвельда, представлено в табл. 2. Полученные данные показывают, что содержание $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ в керамических образцах существенно возрастает с увеличением температуры обжига и концентрации спекающей добавки.

Принято считать, что увеличение содержания спекающих добавок в керамике на основе нитрида кремния способствует интенсивному $\alpha \rightarrow \beta$ -превращению в нем [32–34], поскольку $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ имеет более высокую скорость растворения в расплавах оксидных спекающих добавок [1]. Механизм $\alpha\text{-}\beta$ -перехода нитрида кремния заключается в реакции растворения–осаждения, которая протекает в присутствии жидкой фазы [15]. В данном

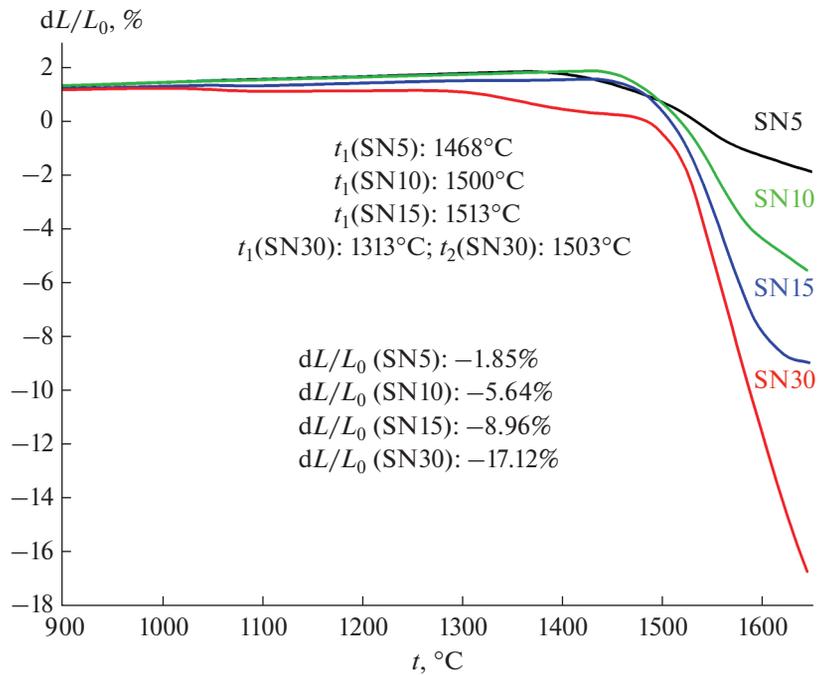


Рис. 3. Кривые непрерывной усадки образцов керамики Si_3N_4 , температура начала усадки и значения усадки образцов.

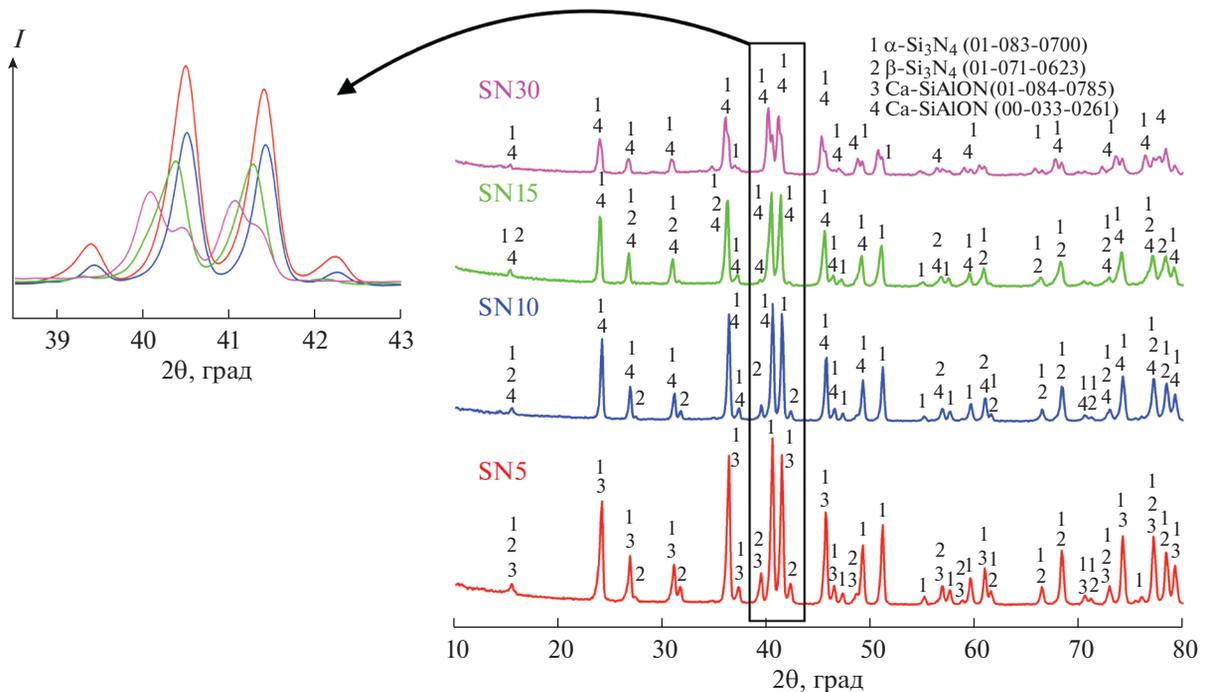


Рис. 4. Дифрактограммы образцов SN5, SN10, SN15, SN30 (температура обжига 1600°C).

случае следует обратить внимание на то, что при увеличении температуры и концентрации $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ уменьшается, при этом наблюдалось образование $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, объ-

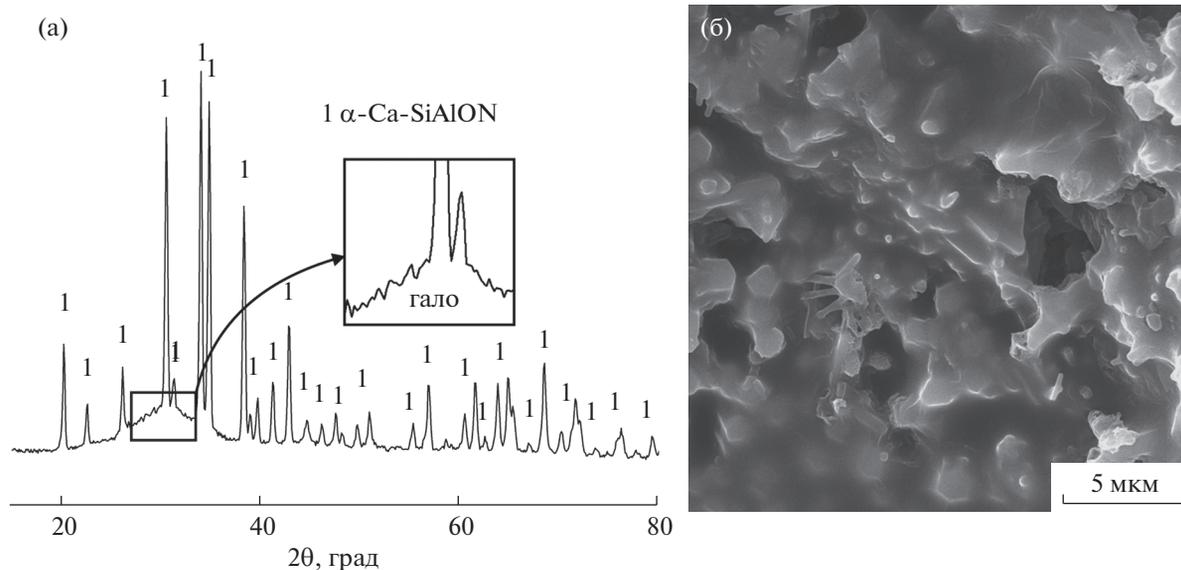
емная доля которого возрастала. Так, образцы, полученные горячим прессованием смеси SN40 при 1650°C, содержат 100 мас. % $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и, по данным РФА, примесные фазы в них отсутствуют.

Таблица 2. Массовое соотношение фаз в образцах

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	Содержание фаз, мас. %		
		$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-Ca-SiAlON}$
SN5	1550	92.8	7.2	—
	1600	83.8	10.2	6
	1650	21.9	70.1	8
SN10	1550	83	6	11
	1600	75.8	10.2	14
	1650	51.9	24.7	16.2
SN15	1550	89	—	11
	1600	77.2	5.8	17
	1650	67	8	25
SN30	1550	48.2	—	51.8
	1600	32.1	—	67.9
	1650	20.3	—	79.7
SN40	1550	25.5	—	74.5
	1600	12.2	—	87.8
	1650	—	—	100
SN50	1550	—	—	100

Согласно данным о фазовых взаимоотношениях в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—AlN—CaO}$, твердые растворы со структурой $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ существуют в широкой области составов $(\text{M}_x\text{Si}_{12}\text{—}(m+n)\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n})$, для кислородсодержащего $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ $0.3 \leq x \leq 1.4$) по разрезу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—CaO}\cdot 3\text{AlN}$ [35]. Так, в работе [36] описывается возможность получения фазы $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ с использованием исходных порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, CaO и AlN , при этом содержание фазы $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ в образцах, полученных при

1650°C , составило 87 мас. %. В [9] также установлено образование фазы $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ при использовании $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и спекающей добавки системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—AlN}$. Использование AlN способствует более полному превращению оксидной добавки в $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$. Следует отметить, что в системе $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—Si}_2\text{ON}_2$ (в отсутствие AlN в качестве исходного компонента), являющейся частным сечением квазичетверной системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Si}_3\text{N}_4$, обнаружены непрерыв-

**Рис. 5.** Дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение (б) образца SN50.

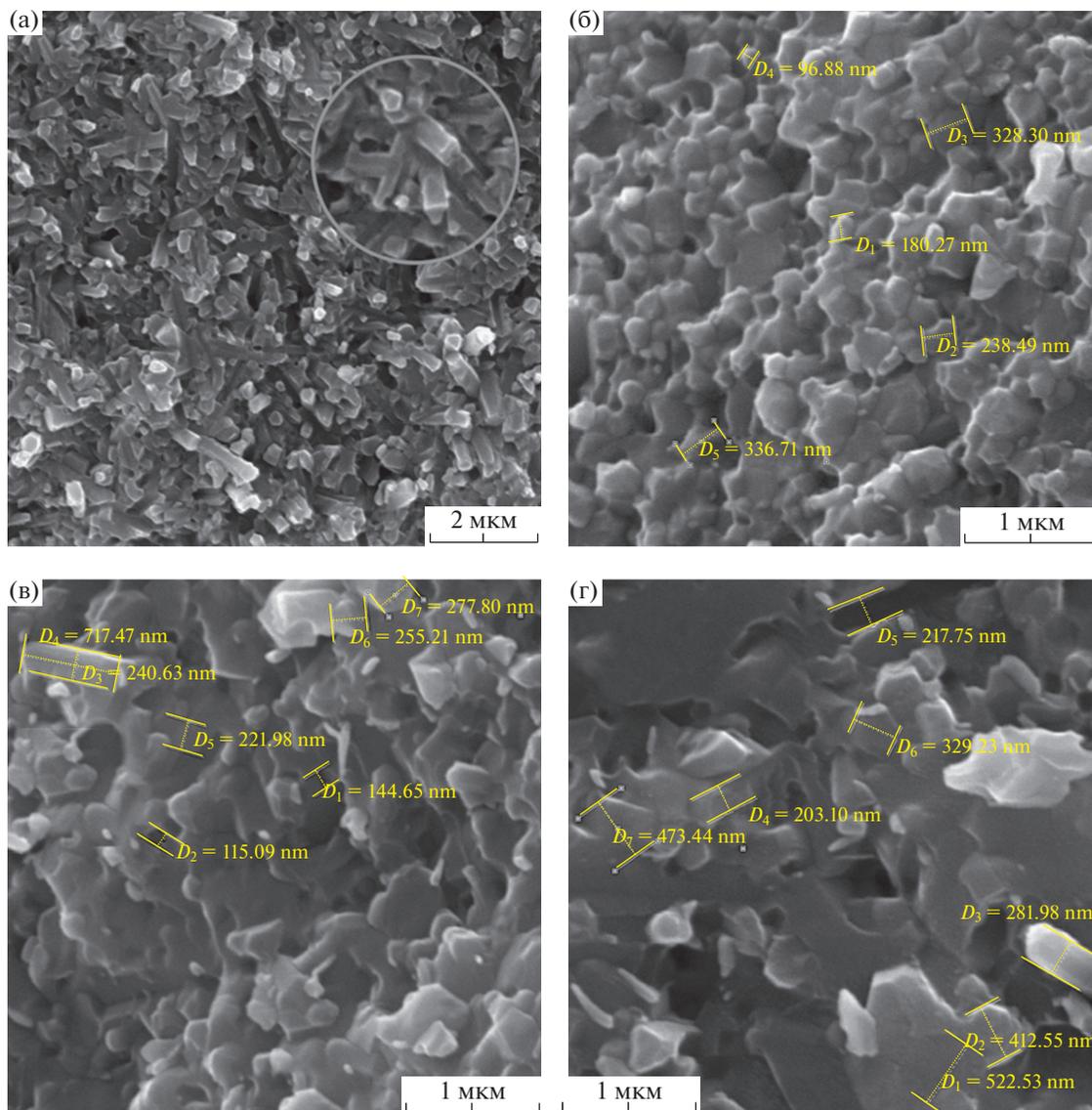


Рис. 6. СЭМ-изображения сколов керамики ($t = 1650^{\circ}\text{C}$): а – SN5, б – SN15, в – SN30, г – SN40.

ные твердые растворы $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{--Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и новое соединение $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, а $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ не образуется [37, 38]. Поскольку в данной работе мы не используем в качестве исходного компонента нитрид алюминия, очевидно, что образование $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ обусловлено протеканием процессов карботермического восстановления-азотирования образующихся промежуточных продуктов взаимодействия Si_3N_4 с расплавом добавки алюминатов кальция в атмосфере азота. Восстановительная атмосфера (CO , CO_2 , пар C) в камере печи обусловлена тем, что нагреватель и оснастка горячего пресса выполнены из углерода.

Керамические образцы из смесей с содержанием 50 мас. % спекающей добавки алюминатов кальция горячим прессованием получить не уда-

лось. Ввиду образования большого количества жидкой фазы в процессе обжига при 1550°C расплав практически полностью вытек из пресс-формы и кристаллизовался. Данные РФА образца SN50 показывают присутствие в нем 100% $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ (рис. 5а). При этом широкое и достаточно интенсивное характерное гало на дифрактограмме позволяет сделать вывод о присутствии аморфной фазы (по-видимому, стеклообразной). Присутствие аморфной фазы в образце SN50 отчетливо заметно на снимке СЭМ (рис. 5б), на котором слабовыраженные обособленные зерна кристаллического $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ окружены сглаженными стекловидными межзеренными прослойками.

Характерные вытянутые зерна на микрофотографии сколов керамики SN5 (рис. 6а), полученной при 1650°C , по-видимому, соответству-

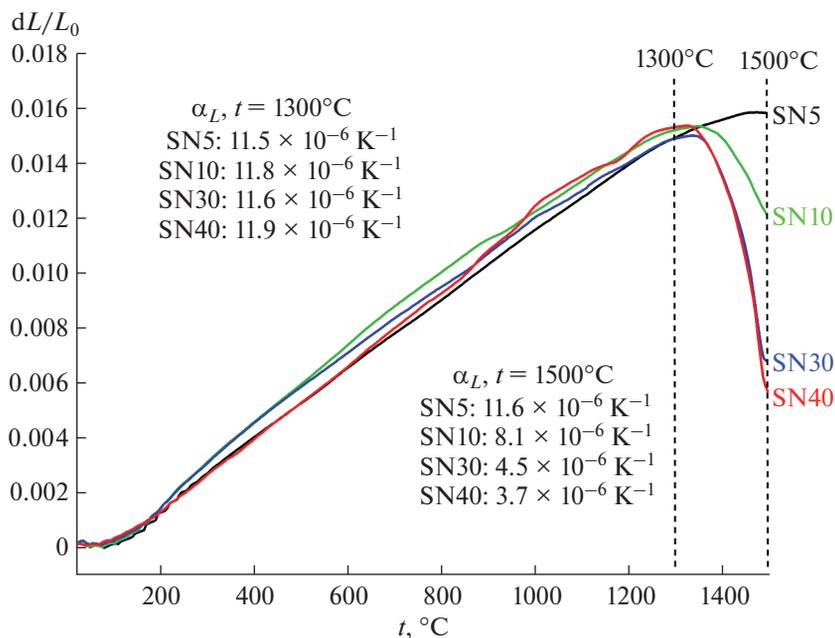


Рис. 7. Кривые линейного термического расширения образцов керамики, значения α_L при 1300 и 1500°C.

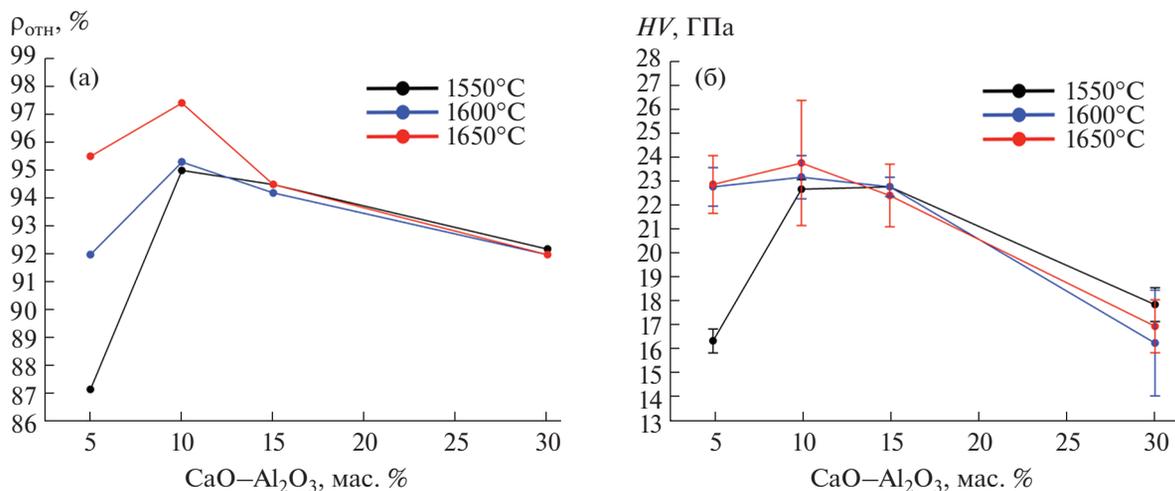


Рис. 8. Результаты испытаний образцов керамики Si₃N₄ ($t_{\text{обж}} = 1550\text{--}1650^\circ\text{C}$): а – относительная плотность, б – микротвердость по Виккерсу.

ют $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, что согласуется с данными РФА. Образцы SN15 и SN30, содержащие Ca- $\alpha\text{-SiAlON}$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, имеют более равноосную форму зерен с размерами не более 1.5 мкм (рис. 6б, 6в). Как видно на рис. 6, спекание горячим прессованием смесей SN5–SN40 со спекающей добавкой алюминатов не приводит к рекристаллизации исходных зерен нитрида кремния и образующегося Ca- $\alpha\text{-SiAlON}$. Размер зерен при содержании добавки менее 40 мас. % составляет до 0.5 мкм, в то время как в керамике SN40 наблюдается рекристаллизация и изменение формы кристаллов (рис. 6г).

Применение более высокотемпературных спекающих добавок для получения керамики Si₃N₄ обеспечивает размер зерен 2–3 мкм [39–43].

Результаты анализа термического расширения керамических образцов представлены на рис. 7. Значения коэффициента термического расширения образцов при 1300°C сопоставимы, однако при дальнейшем увеличении температуры происходит процесс усадки образцов SN10, SN30 и SN40. Наибольшие значения усадки наблюдались у образцов SN30 и SN40. Это, очевидно, может быть связано с присутствием в образцах аморфной фа-

зы (стеклофазы), которая становится пластичной выше 1350°C, содержание которой увеличивается по мере повышения концентрации оксидной добавки.

Результаты измерений относительной плотности и микротвердости по Виккерсу полученных образцов керамики приведены на рис. 8. Видно, что на уплотнение образцов керамики с содержанием добавки до 10 мас. % основное влияние оказывает температура спекания — наблюдается существенное увеличение относительной плотности при повышении температуры в интервале 1550–1600°C. При концентрации спекающей добавки свыше 10 мас. % происходит снижение плотности керамики, что связано с образованием аморфной фазы в области межзеренных границ и увеличением содержания Са- α -сиалона. Исходя из снимков СЭМ также можно предположить рекристаллизацию с возникновением внутренней пористости как один из факторов снижения относительной плотности. Подобные результаты обсуждаются в работе [44], в которой было установлено, что увеличение массовой доли сиалона приводит к рекристаллизации зерен. Результаты измерения микротвердости полученных керамических образцов показывают аналогичный характер изменения: при содержании добавки до 10 мас. % микротвердость увеличивается, а выше 10 мас. % уменьшается (рис. 8б). Очевидно, это обусловлено изменением фазового состава керамики и увеличением доли аморфной (стеклообразной) фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние содержания спекающей добавки системы СаО–Al₂O₃ (48 : 52 мас. %) от 5 до 50 мас. % на свойства керамики Si₃N₄, полученной методом горячего прессования в интервале температур 1550–1650°C. Установлено, что увеличение плотности и микротвердости керамических образцов при содержании добавки алюминатов кальция до 10 мас. % обусловлено α – β -превращением нитрида кремния. При увеличении содержания добавки более 10 мас. % в результате взаимодействия расплава алюминатов кальция с нитридом кремния образуется Са- α -SiAlON и содержание β -Si₃N₄ снижается практически до 0. Керамика, состоящая на 100% из Са- α -SiAlON, получена при содержании добавки 40 мас. % обжигом при температуре 1650°C.

При увеличении содержания спекающей добавки СаО–Al₂O₃ более 10 мас. % наблюдается снижение плотности и микротвердости образцов вследствие образования и увеличения объемной доли межзеренной аморфной фазы (стеклофазы). Среди изученных образцов наилучшие свойства отмечаются у SN10, полученного при 1650°C: $\rho_{\text{отн}} = 97.4\%$ (3.13 г/см³), $HV = 23.8 \pm 2.6$ ГПа.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

Методическая часть работы (РФА, СЭМ, дилатометрия, микротвердость по Виккерсу, плотность) выполнялась в соответствии с государственным заданием № 075-00715-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. М.: Стройматериалы, 2003. 496 с.
3. Перевислов С.Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками // Стекло и керамика. 2013. № 7. С. 34–38.
4. Liao S., Zhou L., Jiang C., Wang J., Zhuang Y., Li S. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics with Binary Fluoride Sintering Additives // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 14. P. 6971–6982.
5. Tomkovich M.V. Sintering and Properties of Materials Based on Nanosized Silicon Nitride Powder // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1942. № 1. P. 012040.
6. Lee C.E., Kim M.J., Park Y.J., Ko J.W., Kim H.N., Bae S. The Effect of Silicon Particle Size on the Characteristics of Porous Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 101. P. 105647.
7. Dai Q., He D., Meng F., Liu P., Liu X. Dielectric Constant, Dielectric Loss and Thermal Conductivity of Si₃N₄ Ceramics by Hot Pressing with CeO₂–MgO as Sintering Aid // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 121. P. 105409.
8. Ye C.C., Wei W.Q., Fu X., Wang C.H., Ru H.Q. Effect of Sintering Activation Energy on Si₃N₄ Composite Ceramics // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 4. P. 4851–4857.
9. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Куцев С.В., Солнцев К.А. Керамика Si₃N₄ с модифицирующими добавками фаз системы СаО–Al₂O₃–AlN, полученная горячим прессованием // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1291–1296.
10. Lysenkov A.S., Ivicheva S.N., Titov D.D., Kargin Y.F., Kim K.A., Frolova M.G., Danilin K.D. Silicon Nitride Ceramics with Light-Melting Sintering Additive in СаО–TiO₂ System // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. № 1. P. 012080.
11. Yang J.F., Ohji T., Kanzaki S., Díaz A., Hampshire S. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics with Controlled Porosity // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 6. P. 1512–1516.
12. Hampshire S. Silicon Nitride Ceramics—Review of Structure, Processing and Properties // J. Achiev. Mater. Manuf. 2007. V. 24. № 1. P. 43–50.
13. Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // High Performance Non-Oxide Ceramics II. 2002. P. 47–167.
14. Liu X.J., Huang Z.Y., Ge Q.M., Sun X.W., Huang L.P. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon

- Nitride Ceramics Prepared by Pressureless Sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as Sintering Additive // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. № 14. P. 3353–3359.
15. Андреевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329.
 16. Перевислов С.Н., Чупов В.Д. Получение высокоплотных материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2010. № 3. С. 17–23.
 17. Bai X., Huang C., Wang J., Zou B., Liu H. Fabrication and Characterization of Si₃N₄ Reinforced Al₂O₃-Based Ceramic Tool Materials // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. P. 12798–12804.
 18. Dang J., Zhang H., Ming W., An Q., Chen M. New Observations on Wear Characteristics of Solid Al₂O₃/Si₃N₄ Ceramic Tool in High Speed Milling of Additive Manufactured Ti₆Al₄V // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5. P. 5876–5886.
 19. Andreev P.V., Rostokina E.Y., Alekseeva L.S., Murashov A.A., Boldin M.S., Balabanov S.S. Spark Plasma Sintering of Si₃N₄–YAG Nanocomposite // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. № 1. P. 012002.
 20. Nakatani M., Ando K., Houjou K. Oxidation Behaviour of Si₃N₄/Y₂O₃ System Ceramics and Effect of Crack-Healing Treatment on Oxidation // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 6. P. 1251–1257.
 21. Kuzin V.V., Grigoriev S.N., Fedorov S., Fedorov M. Surface Defects Formation in Grinding of Silicon Nitride Ceramics // *Appl. Mech. Mater.* 2015. V. 752. P. 402–406.
 22. Yan F.Q., Chen F., Shen Q., Zhang L.M. Spark Plasma Sintering of α-Si₃N₄ Ceramics with MgO–Al₂O₃ as Sintering Additives // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 351. P. 176–179.
 23. Guo W.M., Wu L.X., Ma T., You Y., Lin H.T. Rapid Fabrication of Si₃N₄ Ceramics by Reaction-Bonding and Pressureless Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 16. P. 3919–3924.
 24. Wani M.F., Khan Z.A., Hadfield M. Effect of Sintering Additives and Reinforcement on Microhardness Values of Si₃N₄ Ceramics and Composites // *J. Adv. Res. Mech. Eng.* 2010. V. 1. № 1. P. 52–59.
 25. Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Petrakova N.V., Frolova M.G., Ivicheva S.N., Kargin Y.F. Si₃N₄ Ceramics with Sintering Additive of MnO–TiO₂ // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1942. № 1. P. 012037.
 26. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Boehler R. Synthesis of Cubic Silicon Nitride // *Nature.* 1999. V. 400. № 6742. P. 340–342.
 27. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техника, 1987. 152 с.
 28. Андреевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
 29. Tanaka I., Pezzotti G., Okamoto T., Miyamoto Y., Koizumi M. Hot Isostatic Press Sintering and Properties of Silicon Nitride without Additives // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 9. P. 1656–1660.
 30. Hou Z., Wang H., Yang Y. N., Song X., Chen S., Wan S., Chen B. High-Pressure Synthesis of High-Performance Submicron-Sized Polycrystalline β-Si₃N₄ Bulk without Additives // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 12449–12457.
 31. Mikhailov G.G., Zhrebtsov D.A. On the Interaction of Calcium and Oxygen in Liquid Iron // *Mater. Sci. Forum.* 2016. V. 843. P. 52–61.
 32. Luo C., Zhang Y., Deng T. Pressureless Sintering of High-Performance Silicon Nitride Ceramics at 1620°C // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 20. P. 29371–29378.
 33. Bahrami S., Zakeri M., Faeghinia A., Rahimpour M.R. Effect of the Alfa Content on the Mechanical Properties of Si₃N₄/BAS Composite by Spark Plasma Sintering // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 756. P. 76–81.
 34. Kong J.H., Ma H.J., Jung W.K., Hong J., Jun K., Kim D.K. Self-Reinforced and High-Thermal Conductivity Silicon Nitride by Tailoring α–β Phase Ratio with Pressureless Multi-Step Sintering // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 9. P. 13057–13064.
 35. Huang Z., Wu L. Phase Equilibria Diagrams of High-Temperature Non-oxide Ceramics. Singapore: Springer, 2018.
 36. Li Y.W., Wang P.L., Chen W.W., Cheng Y.B., Yan D.S. Phase Formation and Microstructural Evolution of Ca α-Sialon Using Different Si₃N₄ Starting Powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. № 11. P. 1803–1808.
 37. Cao G.Z., Huang Z.K., Fu X.R., Yan D.S. Phase Equilibrium Studies in Si₂N₂O-Containing Systems: I. Phase Relations in the Si₂N₂O–Al₂O₃–Y₂O₃ System // *Int. J. High Technol. Ceram.* 1985. V. 1. № 2. P. 119–127.
 38. Huang Z.K., Sun W.Y., Yan D.S. Phase Relations of the Si₃N₄–AlN–CaO System // *J. Mater. Sci. Lett.* 1985. V. 4. P. 255–259.
 39. Wu L.X., Zhu L.L., You Y., Lin R.L., Liu Q.Q., Guo W.M., Plucknett K.P. Fabrication and Properties of Pressure-Sintered Reaction-Bonded Si₃N₄ Ceramics with Addition of Eu₂O₃–MgO–Y₂O₃ // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 1. P. 935–942.
 40. Qadir A., Fogarassy Z., Horváth Z. E., Balazsi K., Balazsi C. Effect of the Oxidization of Si₃N₄ Powder on the Microstructural and Mechanical Properties of Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 12. P. 14601–14609.
 41. Tatarko P., Lojanová Š., Dusza J., Šajgalík P. Influence of Various Rare-Earth Oxide Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Nanocomposites // *Mater. Sci. Eng., A.* 2010. V. 527. № 18–19. P. 4771–4778.
 42. Ye C.C., Ru H.Q., Qin Z.B., Zhao S.W., Jia H.S., Chen D.L. Silicon Nitride Composites with Magnesia and Alumina Additives: Toughening Mechanisms and Mechanical Properties // *Mater. Sci. Eng., A.* 2020. V. 779. P. 139140.
 43. Liu N., Zhang J., Duan Y., Li X., Dong S. Effect of Rare Earth Oxides Addition on the Mechanical Properties and Coloration of Silicon Nitride Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 4. P. 1132–1138.
 44. Cai Y. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Rich Calcium α-Sialon Ceramics. *Inst. för Fys. Kemi, Oorgan. Kemi och Strukturkemi*, 2009.

УДК 666.3+546.161

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКЕРАМИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$

© 2022 г. М. Х. Ашуров^{1, 2}, И. Нуриддинов², С. Т. Бойбобоева^{2, 3, *}, К. Х. Саидахмедов²

¹ГНПП “Фонон”, ул. Кичик Халка Йўли, 50, Ташкент, 100054 Узбекистан

²Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана, пос. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

³Ташкентский областной Чирчикский государственный педагогический институт, ул. Амира Темура, 104, Чирчик, 111700 Узбекистан

*e-mail: sohibaboyboboeva@gmail.com

Поступила в редакцию 17.12.2021 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 19.05.2022 г.

Исследованы оптические свойства лазерной нанокерамики и монокристаллов состава $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ в сравнении с монокристаллами и нанокерамиками $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+}$ под действием гамма-излучения источника ^{60}Co . Установлена близость спектральных характеристик и выявлены общие и специфические особенности протекания радиационных процессов в этих материалах.

Ключевые слова: кристаллы фторидов, твердые растворы, иттербий, кластеры, лазерная керамика, гамма-излучение

DOI: 10.31857/S0002337X22080012

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы фторидов щелочноземельных элементов со структурой флюорита, активированные редкоземельными ионами (R^{3+}), одними из первых были использованы в качестве активных элементов в твердотельных лазерах [1–5]. Это обусловлено тем, что технология выращивания кристаллов, а впоследствии и технология получения прозрачной фторидной керамики позволяют получить крупные образцы высокого оптического качества. Изотропность материала обусловлена кубической структурой кристаллов. Они имеют высокую изоморфную емкость по редкоземельным элементам и обладают достаточно высокой теплопроводностью. Вследствие гетеровалентного замещения двухвалентного иона кристалла матрицы трехвалентным редкоземельным ионом образуется несколько типов оптических центров. При этом обнаружено неравномерное распределение ионов активаторов по узлам катионной кристаллической подрешетки [6, 7]. Было выявлено, что при превышении концентрации редкоземельных ионов уровня 0.1 ат. % в спектрах поглощения и люминесценции начинают превалировать слабоструктурированные широкие полосы, принадлежащие ассоциатам нескольких редкоземельных ионов. Все эти положительные качества в полной мере проявлялись у кристаллов $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+}$. Результаты исследований

их лазерных свойств в различных режимах генерации и усиления приведены в работах [8–11].

Однако известным на данный момент монокристаллам $\text{CaF}_2\text{:Yb}^{3+}$ присущ ряд как технологических, так и спектроскопических недостатков, которые могут ограничивать их использование. К технологическим недостаткам можно отнести относительную сложность получения монокристаллов, связанную с высокой чувствительностью их качества к колебаниям параметров синтеза. Отклонения от оптимальных параметров приводят к образованию ячеистой структуры выращенных монокристаллов, что делает их непригодными для лазерного применения [12].

Одним из направлений поиска новых материалов с необходимыми свойствами в современном материаловедении является усложнение химического состава, т.е. переход от однокомпонентных к многокомпонентным кристаллам. Для получения оптических материалов большое значение имеет однородность химического состава выращиваемого кристалла. Существенные преимущества при этом имеют составы твердых растворов, отличающиеся конгруэнтным плавлением (т.е. идентичностью составов кристалла и расплава, находящегося в равновесии). Выбор таких составов для выращивания монокристаллов исключает появление ячеистой субструктуры. С применением термодинамико-топологического анализа были предсказаны и экспериментально реализованы [12–14]

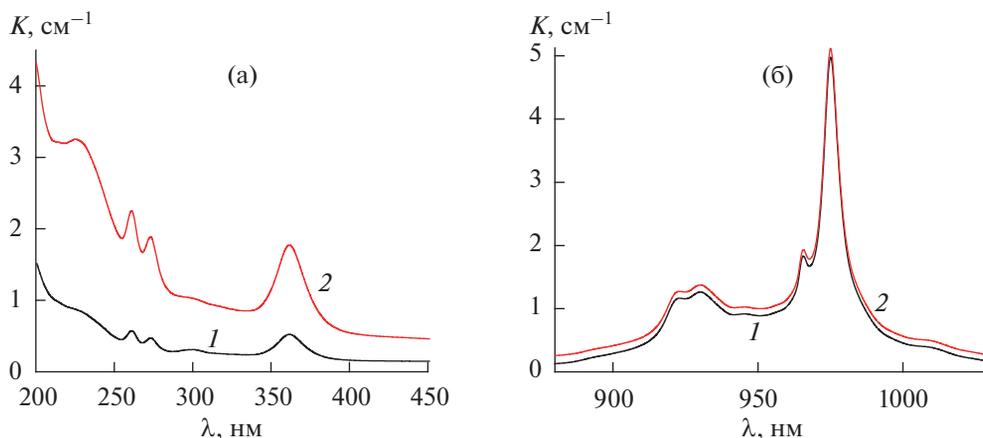


Рис. 1. Спектры ОП необлученного кристалла (1) и керамики (2) состава $65\text{CaF}_2 \cdot 30\text{SrF}_2 \cdot 5\text{YbF}_3$ в УФ- (а) и ИК-областях спектра (б).

два семейства таких материалов, которым отвечают седловинные точки на поверхностях плавления твердых растворов в системах $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--RF}_3$. В частности, монокристаллы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ представляют интерес как оптические материалы для коротковолновой литографии [15] и лазерной физики [12, 16].

Как показали исследования [14, 17], для тройной системы такого типа существует т.н. седловинная точка, в которой составы расплава и кристалла одинаковы, т.е. имеет место конгруэнтное плавление. Соответственно, в концентрационной окрестности этой точки устойчивость процесса синтеза существенно выше, что позволяет получать высококачественные безъячеистые монокристаллы твердых растворов при концентрации ионов Yb^{3+} на уровне 3–10 мол. %. Важно отметить, что процесс синтеза монокристаллов твердых растворов $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$ проще, чем синтез монокристаллов типа $\text{MF}_2\text{--YbF}_3$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}$), что обеспечивает более низкий порог генерации и более высокую эффективность (полный КПД составляет 53%, дифференциальный КПД – 83%) лазеров на их основе [12]. Другим направлением поиска эффективных лазерных и сцинтилляционных материалов является синтез оптических нанокерамик на основе фторидов щелочноземельных элементов соответствующего состава [9, 18].

Цель настоящей работы – сравнительные исследования различных иттербиевых центров в монокристаллах и нанокерамиках твердых растворов $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$ с монокристаллами и нанокерамиками на основе $\text{CaF}_2\text{--YbF}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использованы образцы размером $1 \times 5 \times 10$ мм, вырезанные из були монокри-

сталлов и нанокерамик на основе $\text{CaF}_2\text{--YbF}_3$, монокристаллов и нанокерамик твердых растворов $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$. Кристаллы CaF_2 и твердые растворы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$, активированные YbF_3 , выращены методом вертикальной направленной кристаллизации [10, 16], а оптическая нанокерамика получена методом горячего формования (прессования) [9]. Все образцы были отполированы до оптического качества. Спектры оптического поглощения (ОП) образцов измерялись с помощью спектрофотометра “Лямбда 35” (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. Все измерения проводились при температуре 300 К. Образцы были облучены γ -лучами источника ^{60}Co (дозы облучения $10^5\text{--}10^8$ рад) при температуре канала 30–40°C). Для исключения воздействия дневного света на наведенные облучением центры окраски образцы обрабатывались в алюминиевую фольгу. Перед облучением и исследованием поверхность образцов очищалась спиртом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрах ОП исходных кристаллических и керамических образцов $65\text{CaF}_2 \cdot 30\text{SrF}_2 \cdot 5\text{YbF}_3$ в УФ-области наблюдается ряд полос поглощения (ПП) с максимумами при 227, 261, 273, 300 и 361 нм, а также группа линий при 860–1050 нм с максимумами при 922, 930, 966, 975, 1010 нм в ИК-области (рис. 1). ПП при комнатной температуре в спектральной области 860–1050 нм соответствуют электронным переходам ${}^2F_{7/2}\text{--}{}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} [19, 20].

Спектры ОП исходных кристаллических образцов $\text{CaF}_2\text{--YbF}_3$ содержали полосы поглощения с максимумами при 214(G), 228 (A_1), 263(A_2), 274(A_3), 320 (B) и 365 нм (A_4) в УФ-области, а также группу линий при 860–1060 нм с максимумами при 922, 940, 944, 964, 978, 1010 и 1030 нм в ИК-области

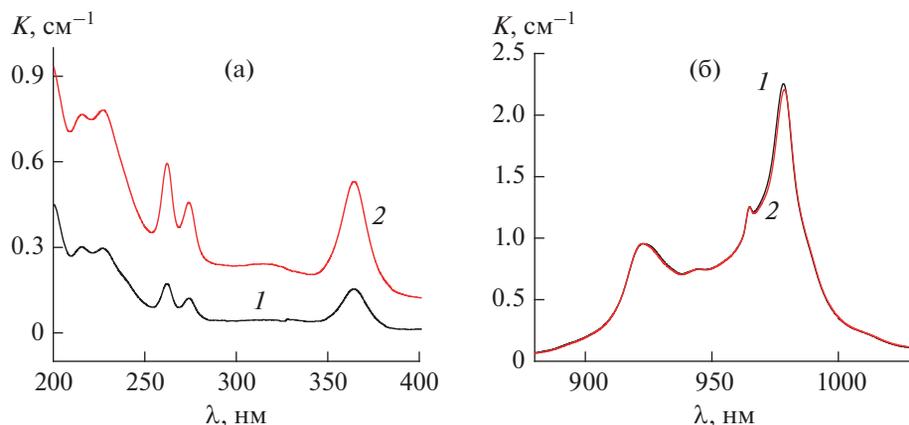


Рис. 2. Спектры ОП необлученных кристаллов $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$, содержащих 5 (1), 3 мол. % YbF_3 (2), в УФ- (а), ИК-областях спектра (б).

(рис. 2) [21]. ПП при 214–360 нм соответствуют электронным переходам из уровня $^1S_0(4f_{14})$ на уровень $4f_{14}5d$ ионов Yb^{2+} , а при 920–1060 нм – переходам $^2F_{7/2}\text{-}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} [22–24]. Поскольку $f\text{-}d$ -переходы в отличие от $f\text{-}f$ являются разрешенными, интенсивности соответствующих ПП отличаются примерно в 10^4 раз [25].

Спектры поглощения и люминесценции ионов Yb^{3+} , введенных в монокристаллы фторидов CaF_2 и SrF_2 , подробно исследованы [12, 19, 20, 26–29]. Однако работ, посвященных изучению оптических свойств ионов Yb^{2+} , введенных в эти монокристаллы, в литературе недостаточно. Анализ показал, что в основном изучены генерационные, механические и тепловые свойства этих кристаллов. В работе [30] наблюдались полосы A_1, A_2, A_3, A_4 в кристаллических образцах $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$, но есть некоторые различия с нашими данными, что может быть связано с концентрацией примеси иттербия, введенной в кристаллы. В целом в работе [30] наблюдается сходное поведение спектров поглощения двухвалентных ионов иттербия, введенных в монокристаллы фторидов CaF_2 и SrF_2 : полоса в ближней УФ-области смещается при увеличении размеров катионов в коротковолновую сторону, более коротковолновая полоса испытывает противоположное смещение, т.е. $364 \rightarrow 358$ нм, $228 \rightarrow 234$ нм при $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2$. В работе [31] также наблюдали вышеуказанные полосы при концентрации иттербия 0–0.4 мол. % в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$, но оптические свойства недостаточно изучены.

Нами также были измерены спектры ОП с низкой концентрацией (0.1 мол. %) иттербия, введенного в монокристаллы SrF_2 . Спектры ОП исходных кристаллических образцов $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ содержали ПП с максимумами при 231, 260, 271 и 357 нм

(A_4) в УФ-области (рис. 3), а также группу линий при 860–1060 нм с максимумами при 925, 969.5, 975.5 нм в ИК-области спектра [27].

Эти полосы также были обнаружены в работах [12, 19, 20, 26–29]. Некоторые различия могут быть связаны с различным кристаллическим составом или со спектральным разрешением при измерениях поглощения. Но во всех исследованных кристаллах $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ наблюдали значительно более интенсивные узкие полосы по сравнению с кристаллом $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ с той же концентрацией иттербия.

Здесь надо отметить, что при небольшой разнице ионных радиусов ионов M^{2+} и R^{3+} (в частности, в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{R}^{3+}$) устойчивы тетрагональные nn -диполи; при увеличении ионного радиуса M^{2+} имеет место переход к тригональным nnn -диполям (устойчивым в кристаллах $\text{BaF}_2:\text{R}^{3+}$); се-

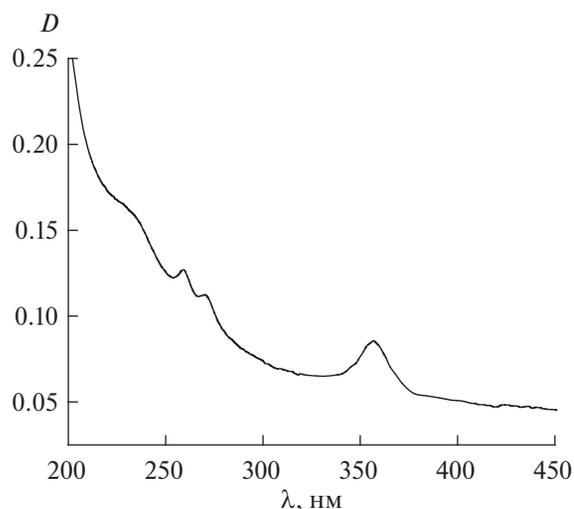


Рис. 3. Спектр ОП необлученного кристалла $\text{SrF}_2\text{-YbF}_3$ (0.1 мол. % YbF_3) в УФ-области.

рии кристаллов на основе SrF_2 и PbF_2 демонстрируют смену nn -диполей на nnn при уменьшении ионного радиуса R^{3+} [32].

Спектр поглощения ионов Yb^{2+} в кристаллических образцах $\text{CaF}_2\text{—YbF}_3$ характеризуется четырьмя интенсивными полосами в УФ-области спектра с максимумами $A_1 = 227$ нм, $A_2 = 262$ нм, $A_3 = 274$ нм, $A_4 = 364$ нм (см. рис. 2а). Расположение этих полос практически не изменилось в монокристалле и нанокерамике твердого раствора $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ (см. рис. 1а). В кристаллических образцах $\text{CaF}_2\text{—YbF}_3$ полоса $G = 214$ нм наблюдается как плечо полосы A_1 , но эта полоса не наблюдалась в монокристалле и нанокерамике твердого раствора $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$. Кроме того, малоинтенсивная полоса с максимумом при 320 нм смещается в коротковолновую сторону спектра (≈ 300 нм).

Изменение состава приводит к изменению формы спектров поглощения, интенсивностей отдельных линий и смещению максимума спектра поглощения в коротковолновую область при добавлении SrF_2 в систему. Нужно отметить, что подобное изменение спектрального положения линий поглощения наблюдалось для ионов неодима в аналогичных тройных системах фторидов [12]. При этом помимо смещения в коротковолновую область наблюдается сужение самой интенсивной полосы поглощения в ИК-области спектра. По-видимому, это связано с уменьшением числа различных оптических центров иона Yb , которое приводит к уменьшению неоднородного уширения линий поглощения (см. рис. 1б). Это позволяет получать требуемые спектроскопические свойства редкоземельного иона, т.е. управлять положением и интенсивностью линий поглощения за счет изменения состава твердых растворов.

Спектры поглощения Yb^{3+} характеризуются очень широкой полосой в ближней ИК-области, что соответствует электронному переходу из основного состояния $^2F_{7/2}$ к возбужденному состоянию $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} [23, 24]. Если кристаллы синтезируются в восстановительных условиях с избытком фтора при сравнительно низком (< 0.5 ат. %) содержании ионов Yb , то в них наряду с кубическими (O_h) центрами создаются Yb^{3+} -центры с тетрагональной (C_{4v}), а также тригональной симметрией (C_{3v}) [22–24]. При сравнительно высоких содержаниях активаторные ионы иттербия образуют различные кластерные состояния [24]. Известно [24], что в области основного перехода, т.е. перехода между нижними штарковскими подуровнями основного и возбужденного состояний, спектральная линия с максимумом поглощения в районе 976–980 нм принадлежит оптическим центрам кластеров ионов Yb^{3+} , а спектральная линия с макси-

мумом поглощения в районе 966–969 нм – тетрагональным оптическим центрам Yb^{3+} .

Самый интенсивный пик поглощения находится при $Y_4 = 978\text{—}980$ нм (в зависимости от концентрации) и обусловлен образованием больших кластеров, содержащих ионы Yb^{3+} [22–25]. Мы обнаружили пик 978 нм в интервале концентрации активатора 1–5 мол. % в кристалле $\text{CaF}_2\cdot\text{YbF}_3$ (рис. 2). Но в монокристаллах и нанокерамиках твердого раствора $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ этот пик смещается в коротковолновую сторону до 975 нм (см. рис. 1). Полученные нами данные совпадают с результатами, представленными в работах [12, 19, 27]. Наблюдаемая полоса при $Y_1 = 922$ нм в кристаллах $\text{CaF}_2\cdot\text{YbF}_3$ расщепляется на два пика в кристаллах и нанокерамиках $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ с максимумами при 922 и 930 нм (рис. 1 и 2). Если учесть, что полоса с максимумом при 975 нм обусловлена тригональными центрами, а 930 нм – тетрагональными [20–23], то можно утверждать, что в монокристаллах и нанокерамиках твердого раствора $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ тригональные (C_{3v}) и тетрагональные (C_{4v}) центры преобладают. Из анализа ПП оптических центров ионов Yb^{3+} в кристаллах твердых растворов следует, что ионам Sr^{2+} энергетически выгодно находиться в ближайшем локальном окружении как тетрагонального центра, так и тригонального. Кроме того, увеличение ионного радиуса основного катиона ($R_{\text{Sr}} > R_{\text{Ca}}$) приводит к изменению размеров элементарной ячейки матрицы и локального кристаллического поля. Возникающее в результате штарковское расщепление уровней приводит к сдвигу максимумов поглощения к более коротким длинам волн.

Под действием γ -облучения при температуре 300 К интенсивности всех ПП, связанных с ионами Yb^{2+} , в диапазоне 200–400 нм увеличиваются, а ПП, связанных с ионами Yb^{3+} , в области 860–1060 нм несколько уменьшаются в обоих типах образцов $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$, что свидетельствует о валентном переходе $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ (рис. 4 и 5). Переход $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ при облучении сильнее проявляется в монокристаллах (рис. 6).

После γ -облучения дозой 10^5 рад расположение максимумов ПП в УФ-области практически не изменяется в монокристаллах и нанокерамиках $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$. В ИК-области интенсивность ПП с максимумом 975 нм, обусловленная тригональными центрами C_{3v} (T_2), сильно уменьшается, наблюдается уменьшение интенсивности полос с максимумом 965 нм, обусловленной тригональными центрами C_{3v} , и с максимумом 979 нм, обусловленной кластерами ионов Yb^{3+} (рис. 6а). Кроме этого, увеличивается интенсивность полос с максимумами при ~ 919 , 928 и 942 нм (рис. 6б).

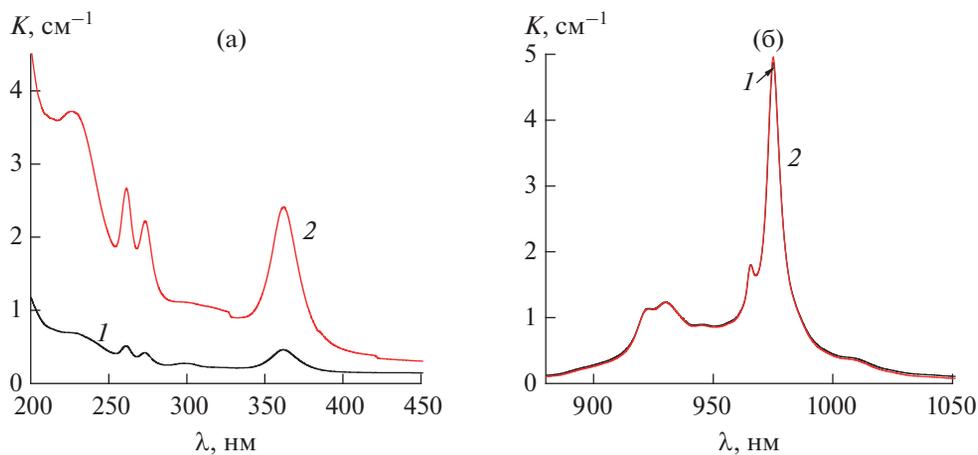


Рис. 4. Спектры ОП кристалла $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ в УФ- (а) и ИК-областях спектра (б): 1 – исходный образец, 2 – через сутки после γ -облучения дозой 10^5 рад.

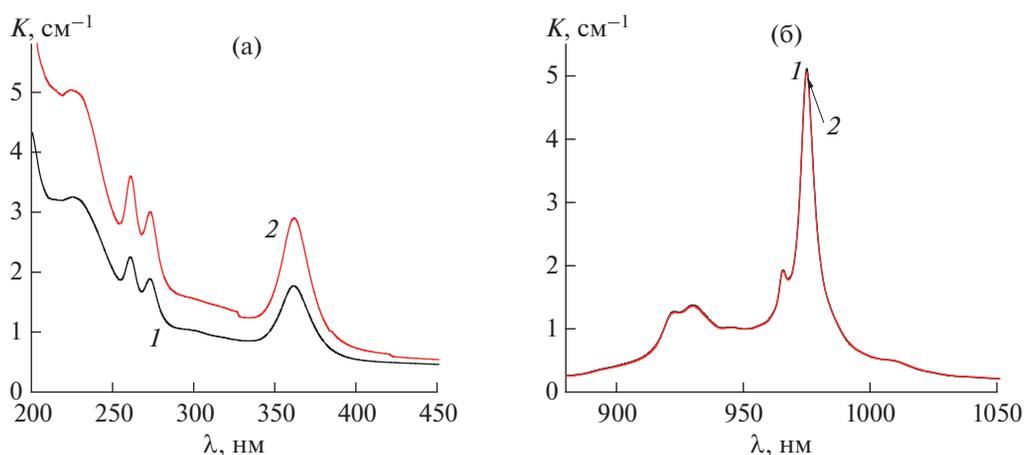


Рис. 5. Спектры ОП керамики $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ в УФ- (а) и ИК-областях спектра (б): 1 – исходный образец, 2 – через сутки после γ -облучения дозой 10^5 рад.

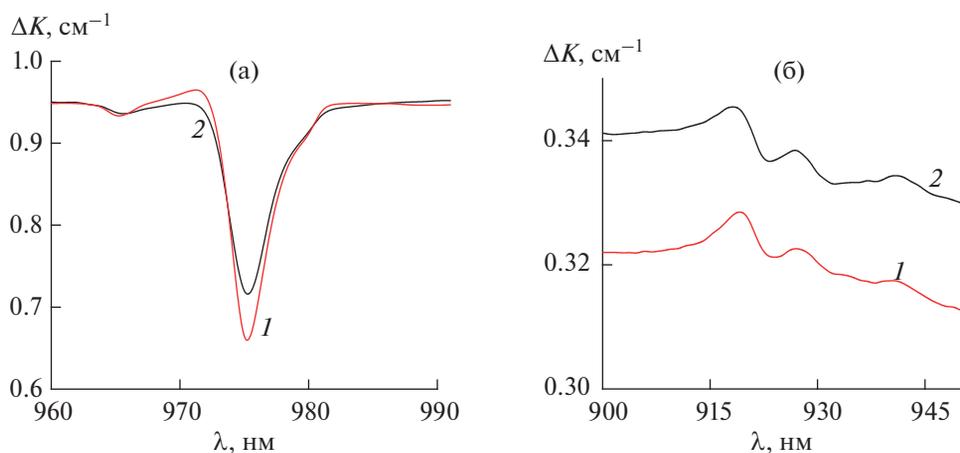


Рис. 6. Разностные спектры поглощения γ -облученных (10^5 рад) и исходных монокристаллических (1) и нанокерамических (2) образцов $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ в ИК-области.

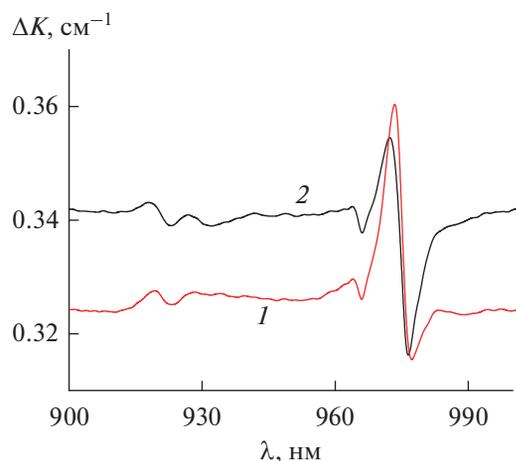


Рис. 7. Разностные спектры поглощения выдержанных после облучения в темноте в течение 24 ч и исходных образцов монокристалла (1) и нанокерамики (2) $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ в ИК-области.

В работе [21] показано, что в монокристалле и нанокерамике на основе $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ при γ -облучении уменьшается интенсивность ПП с максимумом 979 нм, обусловленной кластерами ионов Yb^{3+} , несколько уменьшаются интенсивности полос с максимумами 945, 966, и 990 нм и увеличиваются интенсивности полос с максимумами ≈ 920 и 962 нм.

Выдержка облученных образцов при температуре 300 К в темноте приводит к некоторому восстановлению спектров облученных образцов, что обусловлено подвижностью квазинестабильных межузельных ионов фтора. С течением времени интенсивности всех обнаруженных ПП Yb^{2+} в обоих типах облученных образцов уменьшаются, а ПП, связанных с ионами Yb^{3+} , в области 860–1060 нм увеличиваются. Через 24 ч спектры ОП образцов практически стабилизируются. Из рис. 7 видно, что интенсивность ПП с максимумами при 978 нм, обусловленной кластером, и 966 нм, обусловленной тригональными центрами, после выдержки в течение суток после облучения возвращается к исходному состоянию, но спектр полностью не восстанавливается. Через сутки после облучения количество центров, ответственных за ПП с максимумами в УФ-области при 227, 262, 274 и 364 нм, больше, чем в исходном состоянии, однако концентрация центров, связанных с полосами в ИК-области при 966, 978 нм, меньше (рис. 4, 5 и 7). Кроме этого, количество центров, ответственных за ПП, при 918, 928 и 973 нм, несколько больше, чем в исходном необлученном состоянии. Это свидетельствует о том, что в процессе облучения монокристаллов и нанокерамик $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$, особенно после их выдержки при комнатной температуре, происходят превращения $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$, а также перехо-

ды $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ между ионами с различной симметрией, так же как в монокристаллах и нанокерамиках на основе $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектры ОП необлученных кристаллических и керамических образцов $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$ подобны и в спектральной области 200–800 нм содержат ПП, соответствующие наличию малой примеси ионов Yb^{2+} , а в области 800–1100 нм — ионов Yb^{3+} .

Под действием γ -облучения при температуре 300 К интенсивности всех ПП, связанных с ионами Yb^{2+} , в диапазоне 200–400 нм увеличиваются, а ПП, связанных с ионами Yb^{3+} , в области 860–1060 нм несколько уменьшаются в обоих типах образцов $65\text{CaF}_2\cdot 30\text{SrF}_2\cdot 5\text{YbF}_3$. Под воздействием γ -облучения на поверхности кристаллов и керамики происходит переход $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$, впоследствии приводящий к структурным изменениям вокруг ионов Yb^{3+} .

Переход $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ при облучении сильнее выражен в монокристаллических образцах.

Под воздействием γ -облучения и в кристаллических, и в керамических образцах, кроме перехода $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$, происходят конфигурационные изменения вокруг ионов Yb^{3+} , обуславливая различные $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ -переходы в структуре образцов. Конфигурационные изменения проявляются больше в нанокерамических образцах, чем в монокристаллах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по фундаментальной научно-исследовательской теме № ПП-4526 Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан.

Авторы благодарят П.П. Федорова за любезное предоставление кристаллических и керамических образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin P., Stevenson M. Solid-State Optical Maser Using Divalent Samarium in Calcium Fluoride // IBM J. Res. Dev. 1961. V. 5. № 1. P. 56–58.
2. Hatch S.E., Parsons W.F., Weagley R.J. Hot-Pressed Polycrystalline $\text{CaF}_2\text{:Dy}^{2+}$ Laser // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. № 8. P. 153–154.
3. Воронько Ю.К., Осико В.В., Удовенчик В.Т., Фурсиков М.М. Оптические свойства кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Dy}^{3+}$ // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 267–273.
4. Krupke W.F. Ytterbium Solid-State Lasers. The First Decade // IEEE J. Quantum Electron. 2000. V. 6. № 6. P. 287–296.
5. DeLoach L.D., Payne S.A., Chase L.L. et al. Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb^{3+} Doped Crystals for Laser Applications // IEEE J. Quantum Electron. 1993. V. 29. P. 179–190.

6. Воронько Ю.К., Осико В.В., Шербак И.А. Оптические центры и взаимодействие ионов Yb^{3+} в кубических кристаллах флюорита // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 1. С. 151–160.
7. Cleven G.D., Lee S.H., Wright J.C. Clustering and Percolation of Defects in $\text{Pr}^{3+}:\text{SrF}_2$ Using Site-Selective Spectroscopy // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 23–27.
8. Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorgé R. $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ – A New Old Laser Crystal // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327–338.
9. Akhchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A. $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ Laser Ceramics // Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 444–450.
10. Siebold M., Hornung M., Boedefeld R., Podleska S., Klingebiel S., Wandt C., Krausz F., Karsch S., Uecker R., Jochmann A., Hein J., Kaluza M.C. Terawatt Diode-Pumped $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ Laser // Opt. Lett. 2008. V. 33. № 23. P. 2770–2772.
11. Dannecker B., Marwan Abdou Ahmed, Graf T. SESAM-Modelocked $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ Thin-Disk-Laser Generating 285 fs Pulses with 1.78 μJ of Pulse Energy // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. P. 1–5.
12. Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Федоров П.П. Эффективная генерация монокристаллов твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ при диодной лазерной накачке // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 10. С. 934–937.
13. Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1–20.
14. Стасюк В.А. Изучение седловинных точек на поверхности ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук М.: МИХТ им. М.В. Ломоносова, 1998.
15. Burnett J.H., Livene Z.H., Shirley E.L. Intrinsic Birefringence in Calcium Fluoride and Barium Fluoride // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 24. P. 241102.
16. Kaminskii A.A., Mikaelyan R.G., Zygler I.N. Room-Temperature Induced Emission of $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ Crystals Containing Nd^{3+} // Phys. Status Solidi. B. 1969. V. 31. № 2. P. 85–86.
17. Федоров П.П., Бучинская И.И., Стасюк В.А. Конгруэнтно-плавящиеся стационарные точки на поверхности ликвидуса тройных растворов // Физика кристаллизации. К 100-летию Леммлейна. М.: Физ. мат. лит., 2002. С. 220–245.
18. Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. Фторидная оптическая нанокерамика. Обзор // Неорг. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583–607. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>
19. Ушаков С.Н., Усламина М.А., Нищев К.Н., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В. Исследование оптических центров ионов Yb^{3+} в кристаллах твердых растворов фторидов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$ // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 5. С. 36–39.
20. Liu J., Feng C., Su L.B., Jiang D.P., Zheng L.H., Qian X.B., Wang J.Y., Xu J., Wa Y.G. Characteristics of a Diode-Pumped $\text{Yb}:\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ Mode-Locked Laser using a Carbon Nanotube Absorber // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. P. 105806.
21. Ашууров М.Х., Нурутдинов И., Бойбобоева С.Т. Радиационно-стимулированные $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$ и $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ превращения в монокристаллах и нанокерамиках $\text{CaF}_2\text{-YbF}_3$ // Докл. Академии наук Республики Узбекистан. 2019. № 1. С. 11–14.
22. Nicoara I., Lighezana L., Enculescub M., Enculescub I. Optical Spectroscopy of Yb^{2+} Ions in YbF_3 -Doped CaF_2 Crystals // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2026–2032.
23. Kaczmarek S.M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. Optical Study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ Conversion in CaF_2 Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 3771–3786.
24. Ito M., Gotaudier C., Yannick G., Lebbou K., Fukuda T., Boulon G. Crystal Growth, Yb^{3+} Spectroscopy, Concentration Quenching Analysis and Potentiality of Laser Emission in $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. № 8. P. 1501–1521.
25. Shcheulin A.S., Angervaks A.E., Semenova T.S., Koryakina L.F., Petrova M.A., Fedorov P.P., Reiterov V.M., Garibin E.A., Ryskin A.I. Additive Colouring of $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ Crystals: Determination of Yb^{2+} Concentration in $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ Crystals and Ceramics // Appl. Phys. B. 2013. V. 111. P. 551–557.
26. Sulc J., Jelinkova H., Doroshenko M.E., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Fedorov P.P. Tunability of Lasers Based on Yb^{3+} Doped Fluorides SrF_2 , $\text{SrF}_2\text{-CaF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-BaF}_2$ and YLF // 2009 OSA / ASSP 2009.
27. Camy J.L., Doualan A., Benayad M., Von Edlinger V., Enard M., Moncorgé R. Comparative Spectroscopic and Laser Properties of Yb^{3+} -Doped CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 Single Crystals // Appl. Phys. 2007. V. 89. P. 539–542.
28. Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J.L., Moncorgé R., Courjaud A., Motay E., Georges P. On $\text{Yb}:\text{CaF}_2$ and $\text{Yb}:\text{SrF}_2$: Review of Spectroscopic and Thermal Properties and Their Impact on Femtosecond and High Power Laser Performance // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. № 3. P. 489–502.
29. Moine B., Courtois B., Pedrini C. Luminescence and Photoionization Processes of Yb^{2+} in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 // J. Phys. 1989. V. 50. № 15. P. 105–2119.
30. Каплянский А.А., Феофилов П.П. Спектры двухвалентных ионов редких земель в кристаллах щелочноземельных фторидов // Оптика и спектроскопия 1962. Т. 13. № 2. С. 235–241.
31. Рустамов Е. Исследование радиационно-оптических свойств нестехиометрических фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$: Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент. 1983. С. 116.
32. Murin I.V., Gunsser W. Relaxation Methods for the Study of Ion Transport in Halide Systems // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 837–842.

УДК 620.193+669.715

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТИТАНА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АБ1

© 2022 г. И. Н. Ганиев^{1, *}, Н. О. Рахимова², М. З. Курбонова², Ф. С. Давлатзода³, У. Ш. Якубов¹¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук
Таджикистана, ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан²Таджикский национальный университет, пр. Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан³Дангаринский государственный университет, ул. Маркази, 25, Данғара, 735320 Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 07.12.2021 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

В статье потенциостатическим методом со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследованы электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 с титаном в среде электролита NaCl. Установлено, что легирование титаном до 1.0 мас. % повышает на 50% анодную устойчивость сплава АБ1 в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации легирующего компонента увеличиваются потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается.

Ключевые слова: алюминиевый сплав АБ1, титан, потенциостатический метод, электрохимические потенциалы, скорость коррозии, плотность тока

DOI: 10.31857/S0002337X22080024

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и его сплавы являются основным сырьем в авиационной и авиакосмической промышленности и применяются в последнее время как композитные материалы [1–4].

Добавление незначительного количества титана к алюминию существенно улучшает механические свойства последнего: возрастает сопротивление разрыву и увеличивается предел упругости. Наилучшими механическими свойствами обладает алюминиевый сплав, содержащий 2% титана: сопротивление разрыву увеличивается в три раза по сравнению с сопротивлением алюминия, а эластичность приближается к эластичности пружинной бронзы. Но этот сплав очень неустойчив к кислороду воздуха. Введение более 2% титана повышает химическую стойкость алюминия, в частности, уменьшается его коррозия под напряжением. Электропроводность алюминия при легировании его титаном уменьшается. Титан улучшает также свариваемость алюминия [5–9].

Использование алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием и титаном, относится к числу наиболее перспективных направлений.

Качество материала определяется его химическим составом и структурой [10–12].

Для оценки коррозионной стойкости металлов и сплавов может быть использована зависимость скорости растворения от потенциала. Измерить электродный потенциал металла (сплава) при пассивации и в пассивном состоянии можно потенциодинамическим методом [13–15].

Цель работы заключалась в исследовании влияния добавок титана на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АБ1 (Al + 1 мас. % Вe) в среде электролита NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был получен алюминиевый сплав АБ1 с содержанием титана 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. %.

Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали стержни диаметром 8 и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в раствор электролита NaCl его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, по-

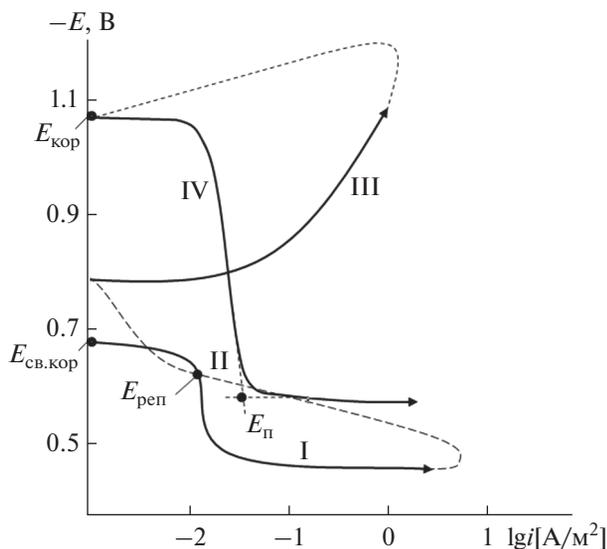


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминиевого сплава АБ1 с 1 мас. % Тi в среде электролита (3.0%-ный NaCl): $E_{\text{св.кор}}$ – потенциал свободной коррозии, $E_{\text{п}}$ – потенциал питтингообразования, $E_{\text{реп}}$ – потенциал репассивации.

лировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20°C) с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические исследования сплава АБ1 с титаном проводились на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, с использованием программатора ПР-8 и самописца ЛКД-4 по методикам, описанным в работах [16, 17]. В работе использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка, которая позволяет изучать зависимость скорости процесса растворения (величины тока) от потенциала только на одном из электродов, который называется рабочим. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминиевого сплава АБ1 с 1.0 мас. % Тi в среде электролита (3.0%-ный NaCl) представлена на рис. 1. Сначала образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, кривая I). По пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации, для чего образцы поляризовали в обратном направлении. Для удаления

оксидных пленок с поверхности электрода (рис. 1, кривая III), образовавшихся в результате подщелачивания, переходили в катодную область до значения потенциала -1.200 В. Из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры процесса коррозии образцов в результате их поляризации в положительном направлении (рис. 1, кривая IV).

Путем сопоставления значений потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор}}$) и потенциала питтингообразования ($E_{\text{п}}$) в одних и тех же условиях может быть осуществлена оценка стойкости сплавов к питтинговой коррозии [18–20].

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом углового коэффициента $b_k = 0.12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии (K) определялась по формуле:

$$K = i_{\text{кор}} k,$$

где k – электрохимический эквивалент, численное значение которого для алюминия составляет 0.335 г/А ч.

Влияние концентрации коррозионно-активного хлорид-иона в электролите NaCl на коррозионную стойкость сплавов изучено при 10-кратном (0.3%) и 100-кратном (0.03%) ее уменьшении. Образцы выдерживали до достижения постоянного потенциала в электролите перед началом электрохимических измерений. На основании зависимости потенциала от времени устанавливали значения потенциала свободной коррозии. Временные зависимости потенциала свободной коррозии алюминиевого сплава АБ1, легированного титаном, в различных средах электролита NaCl приведены на рис. 2. Видно, что в течение первого часа выдержки в электролите электродные потенциалы исследуемых сплавов становятся постоянными. Значения электродных потенциалов не меняются и при более длительной выдержке (1–3 сут). Как для исходного сплава АБ1, так и для сплавов, легированных титаном, характерно смещение потенциала свободной коррозии во времени. Сплавы подвергались поляризации после установления стационарного потенциала.

Таким образом, коррозионную стойкость сплавов оценивали по полным потенциодинамическим кривым, рассчитывая потенциалы коррозии ($-E_{\text{кор}}$), питтингообразования ($-E_{\text{п}}$) и репассивации ($-E_{\text{реп}}$) (табл. 1).

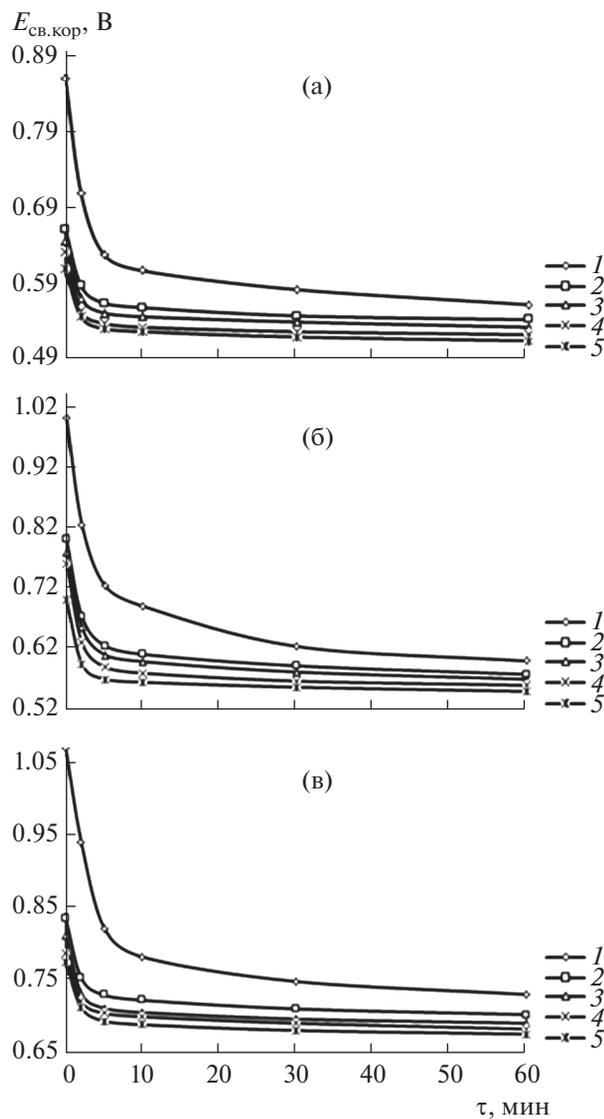


Рис. 2. Временные зависимости потенциала свободной коррозии сплава АБ1 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % Ti (5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в).

Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава АБ1, содержащего титан, в среде 0.03, 0.3 и 3.0%-ного NaCl приведены на рис. 3. Видно, что добавки титана способствуют увеличению потенциала питтингообразования сплавов во всех исследованных средах. Наибольший рост электрохимических потенциалов наблюдается при добавках 0.05–1.0 мас. % титана, что способствует снижению скорости анодной коррозии.

По мере увеличения концентрации хлорид-иона в электролите скорость коррозии сплавов увеличивается (табл. 1). Для исходного сплава АБ1 при переходе от электролита с концентрацией 0.03%

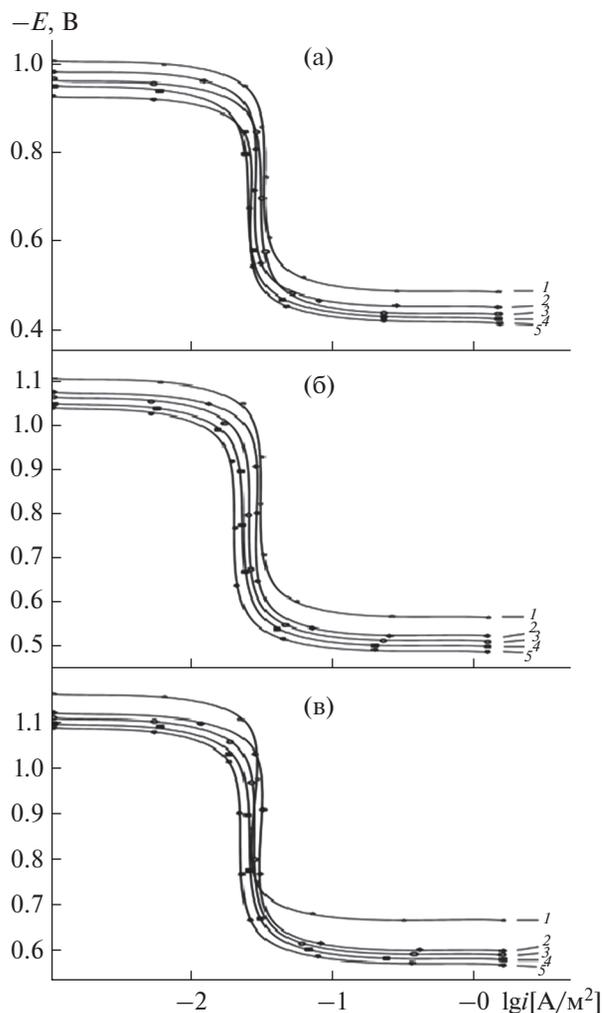


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого сплава АБ1 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % Ti (5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в).

к 0.3%- и 3.0%-ному NaCl E_p увеличивается соответственно от -0.490 до -0.560 и -0.670 В. Аналогичным образом изменяются потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал) и коррозии. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту питтинговой коррозии сплавов, о чем свидетельствует скорость анодной коррозии сплавов. Из табл. 1 видно, что скорость коррозии исходного сплава в среде 0.03%-ного NaCl составляет 0.031×10^{-2} А/м² и изменяется до 0.020×10^{-2} А/м² при легировании 1.0 мас. % Ti, а в среде 0.3%-ного NaCl – от 0.036×10^{-2} до 0.026×10^{-2} А/м², в среде 3.0%-ного NaCl – от 0.042×10^{-2} до 0.031×10^{-2} А/м².

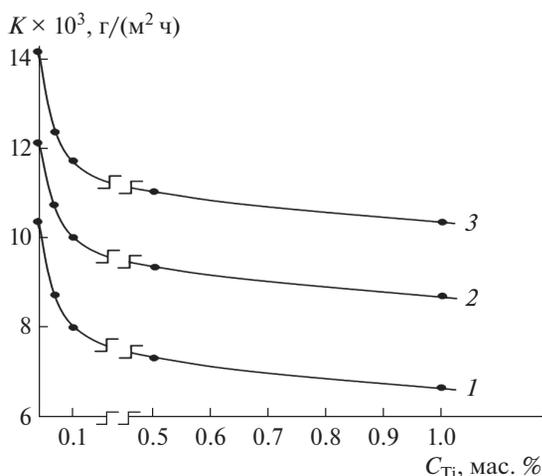
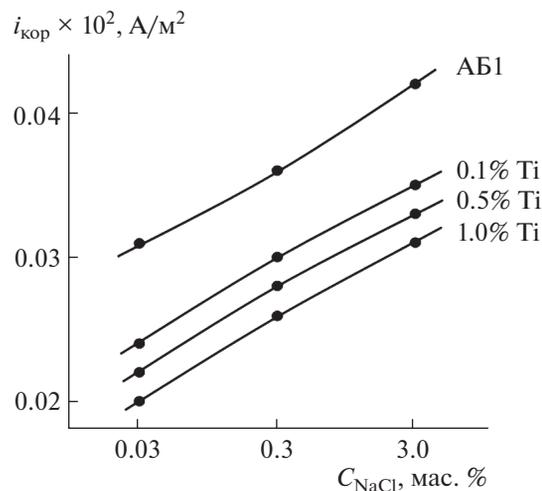
Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.05–1.0% титана, почти на 30% меньше, чем у исходного

Таблица 1. Коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого сплава АБ1 с титаном в среде электролита NaCl

NaCl, мас. %	Содержание титана, мас. %	$-E_{св.корр}$, В	$-E_{корр}$, В	$-E_{п}$, В	$-E_{реп}$, В	$i_{корр} \times 10^2$, А/м ²	$K \times 10^3$, г/(м ² ч)
0.03	0.0	0.560	1.010	0.490	0.540	0.031	10.38
	0.05	0.540	0.980	0.450	0.510	0.026	8.71
	0.1	0.530	0.965	0.442	0.500	0.024	8.04
	0.5	0.520	0.950	0.430	0.490	0.022	7.37
	1.0	0.512	0.935	0.420	0.480	0.020	6.70
0.3	0.0	0.600	1.114	0.560	0.580	0.036	12.06
	0.05	0.578	1.080	0.530	0.548	0.032	10.72
	0.1	0.570	1.068	0.515	0.632	0.030	10.05
	0.5	0.560	1.055	0.500	0.516	0.028	9.38
	1.0	0.550	1.040	0.490	0.501	0.026	8.71
3.0	0.0	0.728	1.160	0.670	0.700	0.042	14.07
	0.05	0.700	1.126	0.600	0.645	0.037	12.39
	0.1	0.688	1.110	0.588	0.634	0.035	11.72
	0.5	0.680	1.095	0.576	0.622	0.033	11.05
	1.0	0.673	1.080	0.570	0.610	0.031	10.38

сплава (табл. 1). Добавки титана к сплаву АБ1 способствуют снижению скорости анодной коррозии, при этом по мере увеличения концентрации электролита NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается

и не зависит от содержания легирующего компонента. Минимальными значениями плотности тока коррозии и скорости коррозии характеризуется сплав АБ1, содержащий 1.0 мас. % титана (рис. 4 и 5).

**Рис. 4.** Зависимости скорости коррозии алюминиевого сплава АБ1 с титаном в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0%-ного NaCl (3).**Рис. 5.** Зависимости плотности тока коррозии алюминиевого сплава АБ1 с титаном от концентрации NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что легирование титаном до 1.0 мас. % алюминиевого сплава АБ1 повышает на 30% его анодную устойчивость в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации титана отмечается рост потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белецкий В.М., Кривов Г.А.* Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник / Под ред. И.Н. Фридляндера. К.: КОМИТЕХ. 2005. 365 с.
2. *Molchanova L.V., Ilyushin V.N.* Alloying of Aluminum-Beryllium Alloys // *Rus. Metall. (Met.)*. 2013. P. 71–73.
3. *Zhang X.D., Grensing F.C., Meisenkothen F., Wieszorek J.M.K., Meyrick G., Fraser H.L.* Microstructural Characterization of Novel in-situ Al–Be Composites // *Metall. Mater. Trans. A*. 2012. V. 31. № 11. P. 2963–2971.
4. *Курбонова М.З., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б.* Коррозия алюминий-бериллиевых сплавов с щелочноземельными металлами. Берлин: LAP LAMBERT, 2012. 87 с.
5. *Ryohei M.* Recent Developments for Aluminum–Air Batteries // *Electrochem. Energy Rev.* 2020. V. 3. P. 344–369.
6. *Manel B., Abdelbaki B., Ahmed H., Sarah Y.* The Effect of Inhibiting Molybdate Used in Anodizing–Conversion Treatment to Improve Corrosion Protection of AA2030 Aluminum Alloy in Different Steps // *J. Eng. App. Sci.* 2022. V. 69. № 40. P. 2–17.
7. *Jianping L., Xingyu B., Yong H., Junying M., Xinlei Q., Zhimin T., Jiajie Ch.* Investigation on Yield Behavior of 7075-T6 Aluminum Alloy at Elevated Temperatures // *Chin. J. Mech. Eng.* 2020. V. 33. № 76. P. 2–12.
8. *Sharma G.V.S.S., Srinivasa P.R., Surendra B.B.* Process Capability Improvement through DMAIC for Aluminum Alloy Wheel Machining // *J. Ind. Eng. Int.* 2018. V. 14. № 220. P. 213–226.
9. *Anna M.B., Marcus V.A., Julia R., Matthias S., Björn M., Georg R., Thomas T., Sebastian B.* Does Galvanic Cathodic Protection by Aluminum Anodes Impact Marine Organisms // *Environ. Sci. Eur.* 2020. V. 32. № 157. P. 1–11.
10. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 1. М.: Физматгиз, 1959. 755 с.
11. *Луц А.Р., Суслина А.А.* Алюминий и его сплавы. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013. 81 с.
12. *Мальцева Т.В., Озерец Н.Н., Левина А.В., Ишина Е.А.* Цветные металлы и сплавы. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2019. 176 с.
13. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионноустойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
14. *Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В.* Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.
15. *Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. Колотыркина Я.М. Л.: Химия, 1972. 240 с.
16. *Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Якубов У.Ш.* Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Mg–La в среде электролита NaCl // *Вестн. Казанского гос. техн. ун-та им А.Н. Туполева*. 2021. Т. 77. № 1. С. 19–23.
17. *Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш.* Анодное поведение сплавов системы Mg–Ce в среде электролита NaCl // *Вестн. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Машиностроение, материаловедение*. 2021. Т. 23. № 1. С. 13–19.
18. *Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Хакимов А.Х., Якубов У.Ш.* Влияние лития на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl // *Вестн. Тверского гос. ун-та. Серия: Химия*. 2019. № 3 (37). С. 79–89.
19. *Ганиев И.Н., Рашидов А.Р., Алиев Ф.А., Холов Е.Ч., Абдулаков А.П.* Электрохимическая коррозия производникового алюминия, легированного медью, в среде электролита NaCl // *Вестн. Казанского технологического ун-та*. 2019. Т. 22. № 9. С. 56–60.
20. *Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Хакимов А.Х., Саидзода Р.Х.* Анодное поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием в среде электролита NaCl // *Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Серия Естественные и технические науки*. 2019. № 4. С. 73–78.