

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 2, 2021

Влияние размеров зерен и примеси свинца на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$	119
<i>М. М. Тагиев</i>	
Влияние легирования Gd и Eg и электрического поля на фотопроводимость монокристаллов $p\text{-GaSe}$	125
<i>А. Ш. Абдинов, Р. Ф. Бабаева</i>	
Структурные данные и люминесцентные свойства медьдефицитных халькопиритных твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$)	130
<i>М. В. Гапанович, И. Н. Один, М. В. Чукичев, Г. Ф. Новиков</i>	
Магнетермическое получение порошков хрома	137
<i>В. Н. Колосов, М. Н. Мирошниченко, В. М. Орлов</i>	
Синтез графитоподобного нитрида углерода на поверхности наночастиц Fe_3O_4	144
<i>Е. Б. Чубенко, А. В. Баглов, Ю. А. Федотова, В. Е. Борисенко</i>	
Система $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{-CaSO}_4$	150
<i>Н. Н. Бушуев, А. Н. Егорова, Г. С. Тольбенджян</i>	
Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного вольфрамом	154
<i>М. Л. Беликов, Т. А. Седнева, Э. П. Локшин</i>	
Синтез нанокристаллических порошков в системе $\text{CeO}_2(\text{ZrO}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3$ цитратным золь-гель-методом	163
<i>Л. В. Морозова</i>	
Малостадийный синтез ксерогелей PdO/TiO_2 и Pd/TiO_2	173
<i>А. Б. Шишмаков, Ю. В. Микушина, О. В. Корякова</i>	
Синтез ап-конверсионного люминофора в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-BaMoO}_4\text{-Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$, легированного эрбием	181
<i>Н. М. Кожевникова</i>	
Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации	189
<i>А. М. Калинин, В. Ю. Виноградов, Е. В. Калинин</i>	
Физико-химические превращения кристаллогидрата хлорида железа(III) в СВЧ-полях и образование гетита	197
<i>О. Н. Каньгина, А. Г. Четверикова, М. М. Филяк, А. А. Юдин</i>	
Высокопрочные керамические композиты тетрагональный диоксид циркония/корунд, содержащие гексаалюминат стронция	203
<i>Л. И. Подзорова, А. А. Ильичёва, О. И. Пенькова, О. С. Антонова, А. С. Баикин, В. П. Сиротинкин</i>	
Теплоемкость и термическое расширение $M\text{-EuTaO}_4$	208
<i>П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, А. А. Ашмарин, Л. Х. Балдаев, Е. Г. Сазонов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев</i>	

Влияние лазерной перфорации элементов диффузионно-сварного соединения керамика—медь—керамика на его механические свойства

*Ю. А. Вашуков, В. Д. Еленев, Ю. А. Железнов, Т. В. Малинский, С. И. Миколуцкий,
Ю. В. Хомич, В. А. Ямщиков*

214

Кварцевые тигли для расплава германия с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора

*А. Ф. Шиманский, Е. Ю. Подшибякина, А. С. Самойло, А. М. Жижжаев,
А. Н. Городищева, М. Н. Васильева*

220

Влияние температуры термической обработки на размеры и количество пор в плазменно-напыленных изделиях из оксида алюминия

И. В. Беляев, А. А. Павлов, В. Е. Баженов, А. А. Степнов, А. В. Киреев

225

Хроника

К пятидесятилетию члена-корреспондента РАН Владимира Константиновича Иванова

231

УДК 546.87

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН И ПРИМЕСИ СВИНЦА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$

© 2021 г. М. М. Тагиев^{1,2,*}

¹Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан

²Институт физики им. академика Х.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: mail_tagiyev@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Исследованы зависимости электрических и тепловых параметров экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ от размеров зерен, режима отжига, концентрации акцепторной примеси свинца, напряженности магнитного поля в интервале температур $\sim 77\text{--}300$ К. Выяснено, что при экструзии поликристаллического материала $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ возникает аксиальная текстура, т.е. часть зерен поликристалла ориентируется так, что их тригональная ось становится параллельной оси экструзии. Одновременно в результате пластической деформации возникают различные структурные дефекты кристаллической решетки в отдельно взятых зернах. При этом указанные структурные дефекты преимущественно сосредотачиваются между плоскостями спайности (111) кристаллов. Выяснено, что степень текстуры в образцах зависит от размера зерен. Легированием образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с размерами зерен $d \sim 630$ мкм акцепторными примесями свинца и отжигом при ~ 503 К в течение 5 ч удается получить материалы *n*-типа с термоэлектрической добротностью $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при ~ 200 К.

Ключевые слова: твердый раствор, экструзия, текстура, электропроводность, примесь

DOI: 10.31857/S0002337X21020135

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы твердых растворов системы Bi–Sb обладают высокой термо- и магнитотермоэлектрической (МТЭ) эффективностью при низких температурах, что делает их незаменимыми материалами для создания различных низкотемпературных электронных преобразователей энергии. Кроме того, сплавы Bi–Sb, возможно, могут быть использованы и для повышения термоэлектрической добротности материалов. Главным недостатком этих монокристаллов является их низкая механическая прочность, обусловленная слоистостью структуры, что ограничивает их применение [1–7]. Одним из эффективных способов повышения механической прочности с сохранением достаточно высоких термоэлектрических параметров является метод экструзии [5, 8–11]. Метод имеет большую производительность, отличается высокой технологичностью, открывает широкие возможности для профилирования ветвей термоэлементов и позволяет получать ветви термоэлементов с хорошо воспроизводимыми свойствами [12, 13].

В последние годы с целью оптимизации изучают изменение концентрации носителей тока в используемых материалах. Поэтому для получения термоэлектрического материала с необходимыми параметрами следует не только установить его оптимальный состав, но и использовать легирование разными примесями [14], обеспечивающее оптимальную концентрацию носителей заряда и условия рассеяния носителей, приводящие к достаточно высокому отношению подвижности к фононной теплопроводности μ/χ_p , т.е. разработать технологию получения и термообработки.

Особый интерес с точки зрения использования более широкой температурной области ($\sim 150\text{--}250$ К) представляет легирование акцепторными примесями [15–18].

С целью создания достаточно прочного материала на основе твердых растворов системы Bi–Sb с термо- и МТЭ-параметрами, близкими к их монокристаллическим образцам, и повышения рабочих температур в данной работе получены экструдированные образцы на основе $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с различными размерами зерен и образцы, легиро-

ванные свинцом, и исследовано влияние размеров зерен и режима термообработки на их термоэлектрические свойства в интервале $\sim 77\text{--}300\text{ K}$ и при напряженностях магнитного поля (H) до $\sim 74 \times 10^4\text{ A/m}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экструдированные бруски сплавов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}(\text{Pb})$ были получены в следующей технологической последовательности: синтез сплава из исходных компонентов; размельчение сплава и изготовление из него методом холодного прессования заготовок; экструзия (выдавливание нагретой до пластического состояния заготовки через отверстие определенного размера). В качестве исходных компонентов были использованы висмут марки ВИ-000 и сурьма марки СУ-000. В качестве легирующей примеси использовали свинец марки Pb-000. Все исходные компоненты взвешивали с точностью $\pm 0.0001\text{ г}$.

Синтез проводили в вакууммированных до $\sim 10^{-3}\text{ Па}$ кварцевых ампулах при $\sim 673\text{ K}$ в течение 2 ч. В процессе синтеза ампулу с веществом постоянно подвергали качанию, затем ампулу с синтезированным веществом резко охлаждали, опуская в воду. Технологические параметры экструзии (температуру, скорость вытяжки и др.) выбирали такими, чтобы формирование экструдированных брусков проходило в условиях сверхпластичности без макро- и микронарушений. Прочность на изгиб полученных экструдированных образцов в ~ 3 раза превышает прочность монокристаллических образцов этого состава.

Технологические параметры экструзии: температура экструзии $T_{\text{экстр}} = 475 \pm 3\text{ K}$, давление экструзии $p_{\text{экстр}} = 480\text{ МПа}$, скорость перемещения пресса $v_{\text{пр}} = 0.02\text{ см/мин}$, степень вытяжки – 25.

Из порошков твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ при комнатной температуре и давлении $\sim 350\text{ МПа}$ прессовали брикеты диаметром $\sim 30\text{ мм}$ для следующего этапа процесса экструзии. Экструзия проводилась на гидравлическом прессе марки МС-1000 с диаметра $\sim 30\text{ мм}$ на диаметр $\sim 6\text{ мм}$ с применением специальной оснастки. Для изучения влияния размеров зерен на термоэлектрические свойства синтезированный материал перед прессованием заготовок предварительно измельчали с отбором фракций с размерами зерен 50, 100, 160, 200, 315, 630 и 1000 мкм.

Образцы размерами $0.2 \times 0.4 \times 1.5\text{ см}$ для измерения вырезали из экструдированных прутков методом электроискровой резки на установке А.207.40. После резки поверхность образцов обрабатывали электрохимическим травлением в растворе $\text{KOH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Электрические параметры и теплопроводность измеряли методом, описанным в [19], вдоль длины образца (прутка). Были исследованы образцы, не прошедшие отжиг после экструзии, и после отжига при $\sim 503\text{ K}$ в течение 2 ч в вакууме. Погрешность при измерении электрических параметров и теплопроводности составляла $\approx 3\text{--}5\%$.

С помощью рентгеновской установки XR DD8 ADVANCE (Bruker, Germany) была исследована текстура экструдированных образцов в зависимости от размеров зерен и термообработки методом, описанным в [20]. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали при комнатной температуре с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, в диапазоне от 5° до 80° . Плоскость образца и счетчик устанавливали в положении рефлекса 0015. Анализировались интенсивность линии 110 (интенсивность этой линии самая высокая и во всех экструдированных образцах ось [110] располагается вдоль направления экструзии [133]). На основе полученных дифрактограмм с использованием программы TOPAS-4.2 было подтверждено, что исследованные образцы представляют собой порошки твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, который кристаллизуется в гексагональной сингонии. В качестве эталонного был принят образец с размерами зерен $\sim 50\text{ мкм}$, и степень текстуры (т.е. интенсивность линии 101, соответствующей преимущественной ориентации кристаллов вдоль оси экструзии) образцов с другими размерами зерен определяли относительно данного образца. При этом степень текстуры неотожженного образца на основе порошка с размерами зерен $\sim 50\text{ мкм}$ была принята за единицу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновским методом установлено, что при экструзии поликристаллического материала $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ возникает аксиальная текстура, т.е. часть зерен поликристалла ориентируется так, что их тригональная ось становится параллельной оси экструзии. Одновременно в результате пластической деформации возникают различные дефекты кристаллической решетки в отдельно взятых зернах, которые преимущественно сосредотачиваются между плоскостями спайности (111) кристаллов. Выяснено, что максимальная степень текстуры наблюдается в образцах с размерами зерен 160–200 мкм (табл. 1).

В образцах с размерами зерен $\sim 50\text{ мкм}$ концентрация структурных дефектов наибольшая. При $d \approx 50\text{ мкм}$ энергии, требуемая для ориентации зерен, наименьшая. Поэтому в этом случае должна наблюдаться наибольшая степень текстуры. Но так как экструзия проводится при $\sim 470\text{ K}$, по-видимому, в этих образцах происходит ча-

Таблица 1. Зависимости степени текстуры (при ~ 300 К), магнитосопротивления ($\Delta\rho/\rho$), коэффициента термо-ЭДС (α), коэффициента теплопроводности (κ) от размеров зерен и напряженности магнитного поля при ~ 77 К

Размер зерен, мкм	Степень текстуры, отн. ед.	$\Delta\rho/\rho$	α , мкВ/К	$\Delta\rho/\rho$	α , мкВ/К	$\kappa \times 10^2$, Вт/(см К)	Степень текстуры, отн. ед.	$\Delta\rho/\rho$	α , мкВ/К	$\Delta\rho/\rho$	α , мкВ/К	$\kappa \times 10^2$, Вт/(см К)
		$H = 16 \times 10^4$, А/м	$H = 74 \times 10^4$, А/м	$H = 0$	$H = 16 \times 10^4$, А/м	$H = 74 \times 10^4$, А/м		$H = 0$				
	без отжига						после отжига					
50	1.0	10	94	74	142	3.5	0.38	19	140	102	153	4.8
100	0.50	4	96	68	145	3.3	0.40	5	142	83	155	4.4
160	0.60	7	75	57	110	3.2	0.48	4	132	81	147	4.1
200	0.62	14	78	63	115	2.9	0.46	19	134	99	152	4.0
315	0.48	16	128	103	167	2.35	0.39	18	157	174	168	3.0
630	0.60	18	170	107	221	2.15	0.55	74	174	318	216	2.8
1000	0.50	16	165	101	184	2.25	0.52	16	170	179	190	2.90

стичное тепловое разрушение текстуры в процессе экструзии. В конечном итоге степень текстуры в них меньше, чем в образцах с размерами зерен больше ~ 50 мкм.

Отжиг при ~ 503 К приводит к уменьшению текстуры образцов. Наибольшее уменьшение текстуры при отжиге происходит в образцах с размерами частиц ~ 50 мкм. С ростом размеров частиц влияние отжига на текстуру ослабляется, и в образцах с размерами частиц ~ 630 мкм отжиг на текстуру почти не влияет (табл. 1).

В неотожженных образцах при низких температурах носители заряда в основном рассеиваются на структурных дефектах и границах зерен. С ростом размеров зерен концентрация дефектов внутри зерен, а также границы зерен уменьшаются. Поэтому с ростом размеров зерен подвижность носителей заряда (μ) растет и их концентрация, обусловленная ионизированными дефектами, уменьшается. Это приводит к усилению магнитосопротивления с ростом размеров зерен.

В магнитном поле в образцах происходит некоторое перераспределение вкладов различных носителей в общий ток. С уменьшением вклада в ток слаборассеивающихся носителей заряда увеличивается вклад сильнорассеивающихся. При отжиге начинает превалировать рассеяние на акустических фононах, чему быстрые носители заряда подвержены в большей мере, чем медленные. Поэтому в отожженных образцах, помещенных в магнитное поле, ток быстрых носителей возрастает и, следовательно, растет средняя энергия носителей заряда в образце. В результате термо-ЭДС (α) в отожженных образцах в магнитном поле растет сильнее, чем в неотожженных. По данным R_H и σ была рассчитана холловская подвижность $\mu = R_H \sigma$ носителей тока. Расчеты показали, что с ростом размеров зерен и при термообработ-

ке значение μ в зависимости $\mu \sim T^{-n}$ растет от 1.42–1.57 для образцов, не прошедших отжиг, до 1.81–2.6 для отожженных образцов. Это свидетельствует о том, что при отжиге концентрация структурных дефектов уменьшается.

Таким образом, электрофизические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ определяются как размерами зерен, так и термической обработкой. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [21]. Эти факты можно использовать для получения материала с заданными свойствами. Вышеприведенные рассуждения согласуются и с данными по измерениям теплопроводности (κ) (табл. 1).

Расчеты показали, что максимальную термо-электрическую добротность $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$ при температурах ниже ~ 200 К имеют образцы с размерами зерен ~ 630 мкм (табл. 2). Это обусловлено низкой общей теплопроводностью и относительно высокой μ в этих образцах. При ~ 77 К Z образца с размерами 630 мкм достигает $\sim 5.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что близко к значению Z для монокристаллических образцов [1]. Поэтому такой материал перспективен для применения в низкотемпературных термоэлектрических преобразователях. Исходя из этого влияние акцепторной примеси на термо- и МТЭ-свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ изучали на экструдированных образцах с размерами зерен ~ 630 мкм.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2. Электрические параметры экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ и $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Pb}\rangle$ в зависимости от напряженности магнитного поля при ~ 77 К приведены в [22].

Видно, что у нелегированного отожженного образца абсолютное значение α с ростом темпе-

Таблица 2. Термоэлектрические параметры экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с различными размерами зерен при ~ 77 К

Размер зерен, мкм	σ , См/см	$\alpha \times 10^6$, В/К	$\kappa \times 10^2$, Вт/(см К)	$Z \times 10^3$, K^{-1}	σ , См/см	$\alpha \times 10^6$, В/К	$\kappa \times 10^2$, Вт/(см К)	$Z \times 10^3$, K^{-1}
	без отжига				после отжига			
50	8124	-66	3.35	1.06	13436	-140	4.82	5.46
100	8012	-84	3.51	1.60	12788	-136	4.45	5.32
160	5822	-34	2.98	0.23	8478	-134	4.21	3.62
200	8972	-52	3.48	0.70	12656	-132	4.18	5.28
315	5189	-127	2.35	3.56	6518	-160	3.12	5.45
630	2411	-173	2.63	2.74	5250	-182	3.02	5.80
1000	2114	-175	2.85	2.27	4850	-180	3.12	5.04

ратуры уменьшается и имеет отрицательный знак во всем исследованном интервале температур. Легирование свинцом до 0.005 ат. % приводит к росту абсолютной величины α . С ростом степени легирования абсолютная величина α уменьшается, и при концентрациях 0.05 и более ат. % Pb при

температурах ниже ~ 128 К наблюдается смена знака α . С ростом степени легирования температура перехода с n - на p -тип проводимости смешается в область более высоких температур.

В образце $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с 0.1 ат. % Pb, прошедшем отжиг при ~ 503 К, α при отсутствии магнитного

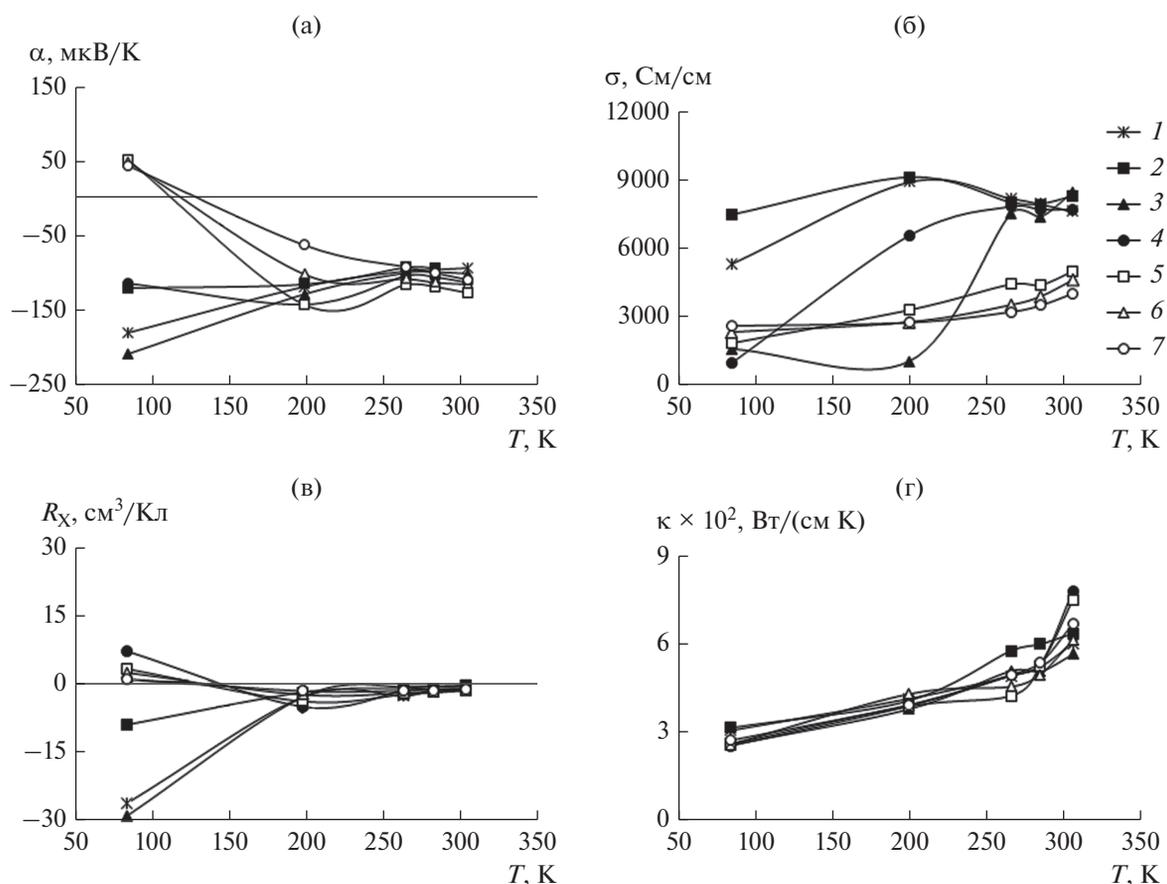


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС (а), электропроводности (б), коэффициента Холла (в) и теплопроводности (г) экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$: 1 – нелегированного, 2–7 – легированных 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.075 и 0.1 ат. % Pb соответственно.

поля не изменяет своего знака с температурой. Видимо, в этом образце концентрация дырок недостаточна для нарушения электронно-дырочного равновесия. Так как $\mu_n > \mu_p$ в магнитном поле электроны отклоняются сильнее, чем дырки, и в результате у этого образца также происходит смена знака термо-ЭДС с температурой. Этим объясняется и рост значений α при низких температурах под действием магнитного поля. Смена типа проводимости наблюдается также на температурной зависимости коэффициента Холла (R_H) (рис. 1). В образцах с 0.05, 0.075 и 0.1 ат. % Pb при низких температурах R_H имеет положительное значение. При температурах выше ~ 200 К добавки свинца до ~ 0.005 ат. % незначительно изменяют величину σ . В образцах с большей концентрацией свинца значение σ даже при комнатной температуре меньше, чем у нелегированного образца. При температурах ниже ~ 200 К для образцов с 0.01 ат. % Pb также наблюдается полупроводниковая зависимость σ .

Температурные зависимости σ и α образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, легированных свинцом, дают основания предполагать, что они содержат два вида донорных уровней: мелкие (0.01 эВ) и глубокие (0.04 эВ). В нелегированном образце электрические свойства в основном определяются мелкими донорными уровнями и примеси свинца компенсируют их. В образце с 0.01 ат. % Pb происходит полная компенсация мелких уровней, поэтому σ достигает минимума. С ростом температуры в этом образце растет ионизация глубоких донорных уровней, вследствие чего σ с температурой сильно растет и при 200–300 К приближается к значению σ для нелегированного образца. Рост степени легирования приводит к компенсации глубоких донорных уровней и созданию новых мелких акцепторных уровней. Образцы с 0.05, 0.075 и 0.1 ат. % Pb имеют дырочный тип проводимости при температуре ~ 77 К, и у них σ больше, чем у образцов с 0.01 и 0.005 ат. % Pb. С ростом температуры в образцах, содержащих более 0.05 ат. % Pb начинает превалировать собственная проводимость, σ растет и проводимость становится электронной.

Для нелегированного образца κ с температурой растет. Легирование свинцом не влияет на характер температурной зависимости κ образцов, однако во всем интервале температур κ у образцов, легированных свинцом, меньше чем у нелегированных.

Рассчитанная Z для образца с размерами зерен 630 мкм, содержащего 0.005 ат. % Pb, при ~ 200 К равна $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, и это значение намного превышает Z образцов $\text{Bi}-\text{Te}-\text{Se}$ n -типа, применяемых в качестве n -ветви термоэлементов при ~ 200 К [23, 24].

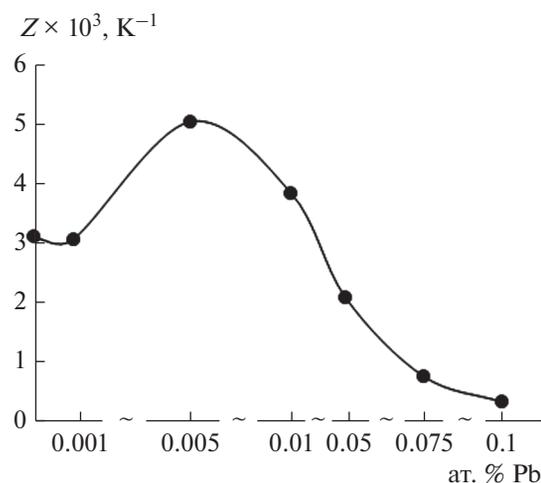


Рис. 2. Зависимость термоэлектрической добротности экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}(\text{Pb})$ от концентрации свинца при ~ 200 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплексного исследования зависимостей электрических и тепловых параметров экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, нелегированных и легированных свинцом, от размера зерен, режима отжига, концентрации акцепторной примеси свинца, температуры и напряженности магнитного поля выяснено, что из нелегированных образцов с размером зерен ~ 630 мкм при ~ 77 К и содержащих 0.005 ат. % Pb при ~ 200 К удастся получить материалы n -типа с термоэлектрической добротностью $\sim 5.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $\sim 5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ соответственно, позволяющие создать на их основе термоэлементы с повышенной добротностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земсков В.С., Белая А.Д., Рослов С.А. и др. Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}-\text{Sb}$ // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 73–76.
2. Stepanov N.P. Electron-Plasmon Interaction in Bismuth with an Acceptor Dopant // Russ. Phys. J. 2004. V. 47. № 3. P. 262–271. <https://doi.org/10.1023/B:RUPJ.0000038743.50158.a7>
3. Марков О.И. Градиентно-варизонные сплавы висмут–сурьма // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 5. С. 447–452.
4. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут–сурьма на подложках с различным температурным расширением // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605–611.
5. Сидоренко Н.А., Дашевский З.М. Эффективные кристаллы $\text{Bi}-\text{Sb}$ для термоэлектрического охлаждения при температурах $T \leq 180$ К // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 693–697.

6. *Иванова Л.Д.* Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951.
7. *Куликов В.А., Парахин А.С.* Гальваномагнитные эффекты в кристаллах Bi–Sb, легированных теллуром // Термоэлектрики и их применения. СПб. 2000. С. 111–115.
8. *Банага М.П., Соколов О.Б., Бендерская Т.Э., Дудкин Л.Д., Иванова А.Б., Фридман И.И.* Особенности структуры и термоэлектрических свойств экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 619–622.
9. *Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш.* Термоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 375–378.
10. *Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Агаев З.Ф.* Высокотемпературный экструдированный материал на основе $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ для низкотемпературных электронных охладителей // Прикладная физика. 1999. № 3. С. 123–125.
11. *Tagiyev M.M.* Electrical Anisotropy in Extruded Specimens of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ Solid Solution // Russ. Phys. J. 2018. V. 60. № 10. P. 1795–1796. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1283-z>
12. *Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др.* Экструдированные материалы твердых растворов висмут-сурьмы // Термоэлектрики и их применения. СПб.: РАН, 2008. С. 246–251.
13. *Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С., Соколов О.Б., Скипидаров С.Я., Дуванков В.И.* Экструдированные материалы для термоэлектрических охладителей // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 789–793.
14. *Tagiyev M.M., Abdinova G.D.* Russ Physics Pb + Te Electrical and Galvanomagnetic Properties of Extruded Samples of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ Solid Solutions with Pb and Te Impurities // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 11. P. 2135–2138. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01647-6>
15. *Иванов Г.А., Панарин А.Ф.* Термоэлектрическая эффективность сплавов Bi–Sb, легированных оловом // Полуметаллы и сегнетоэлектрики. Л.: Уч. записки ЛГПИ, 1977. С. 88–90.
16. *Свечникова Т.Е., Земсков В.С., Житинская М.К., Немов С.А. и др.* Свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ легированных Sn // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 135–142.
17. *Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Kretova M.A. et al.* Thermoelectric Properties of Cation-Substituted Solid Solutions Based on Layered Tetradymite-Like Compounds // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 5. P. 461–467.
18. *Desai C.F., Maunick Jani, Soni P.H. et al.* Vickers microhardness of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.05–0.30$) Crystals // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. № 13. P. 3504–3507.
19. *Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровиков Р.П., Сиомонов В.А.* Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
20. *Хейкер Д.М., Зевин Л.С.* Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.
21. *Комаров В.А., Суслов А.В., Суслов М.В.* Гальваномагнитные свойства тонких пленок $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ на различных подложках // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 6. С. 736–739.
22. *Тагиев М.М.* Электрические свойства нелегированных и легированных примесями свинца экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ // Проблемы современной науки и образования. 2016. V. 55. № 13. С. 7–11. <https://doi.org/10.20861/2304-2338-2016-55>
23. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
24. *Джафаров Э.Г., Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш.* Текстура и термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 2. С. 182–185.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ Gd И Er И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ *p*-GaSe

© 2021 г. А. Ш. Абдинов¹, Р. Ф. Бабаева², *

¹Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ 1148 Азербайджан

²Азербайджанский государственный экономический университет (UNEC),

ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан

*e-mail: babayeva.rena@unec.edu.az

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

В диапазоне $T \approx 77–300$ К и напряженностей электрического поля $2 \times 10^1 \leq E \leq 2.5 \times 10^3$ В/см исследована фотопроводимость монокристаллов *p*-GaSe, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) – гадолинием и эрбием, с содержанием введенной примеси $10^{-5} \leq N_{\text{РЗЭ}} \leq 10^{-1}$ ат. %. Установлено, что величина и характеристики фотопроводимости монокристаллов *p*-GaSe не зависят от химической природы введенной примеси, а с изменением $N_{\text{РЗЭ}}$ немонотонно меняются. Полученные результаты при $N_{\text{РЗЭ}} \geq 10^{-2}$ ат. % во всей рассматриваемой области температур удовлетворительно подчиняются теории фотопроводимости пространственно однородных кристаллических полупроводников, а при $N_{\text{РЗЭ}} < 10^{-2}$ ат. % в области $T \leq 250$ К для их объяснения необходимо учитывать также наличие случайных макроскопических дефектов в исследуемом образце.

Ключевые слова: макроскопические дефекты, остаточная фотопроводимость, пространственный заряд, дрейфовые барьеры, рекомбинационные барьеры, центры захвата и рекомбинации

DOI: 10.31857/S0002337X21020019

ВВЕДЕНИЕ

Слоистый полупроводник селенид галлия (*p*-GaSe) благодаря своим уникальным фотоэлектрическим свойствам является одним из перспективных материалов для оптоэлектроники. В ранних работах сообщалась о различных аспектах фотопроводимости этого полупроводника [1–4].

В данной работе с целью выявления новых особенностей фотоэлектрических свойств и возможностей практического применения монокристаллов *p*-GaSe экспериментально исследовано влияние легирования редкоземельными элементами (РЗЭ) – гадолинием и эрбием – и электрического поля на их фотопроводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы вырезались из выращенных методом Бриджмена специально нелегированных и легированных РЗЭ с содержанием $10^{-5} \leq N_{\text{РЗЭ}} \leq 10^{-1}$ ат. % монокристаллических слитков *p*-GaSe. Концентрация РЗЭ в исследуемых образцах определялась по количеству введенного в шихту измельченного примесного материала. Соединение GaSe синтезировано совместным сплав-

лением металлического галлия и гранулированного селена чистотой 99.999% [5, 6].

Установлено, что величина темнового удельного сопротивления (ρ_T) для всех исследуемых образцов в области температур $T \geq 250$ К почти одинакова, при $T = 300$ К составляет $\rho_{300} \approx 5 \times 10^3–10^4$ Ом см, а с понижением температуры ниже 250 К постепенно увеличивается и при $T = 77$ К для различных образцов достигает $\rho_{77} \approx 3 \times 10^4–10^8$ Ом см. В кристаллах *p*-GaSe(РЗЭ) при $T < 250$ К величина ρ_T также немонотонно зависит от $N_{\text{РЗЭ}}$ и достигает максимального значения при $N_{\text{РЗЭ}} \approx 10^{-4}–5 \times 10^{-4}$ ат. % [5, 6]. Создаваемые путем припайвания на воздухе без флюса индиевые электрические контакты располагались на двух противоположенных плоскостях (001), а их омичность проверялась и контролировалась по ВАХ, снятой на характернографе.

Методом стационарной фотопроводимости [7] в диапазонах $T = 77–300$ К, $E \approx 2 \times 10^1–2.5 \times 10^3$ В/см, длины волны $\lambda = 0.30–1.00$ мкм и интенсивности света $\Phi \approx 5–5 \times 10^2$ лк при помощи экспериментальной установки, собранной на базе монохроматора типа МДР-12 [8], снимались спектральное распределение (спектр), люкс-ам-

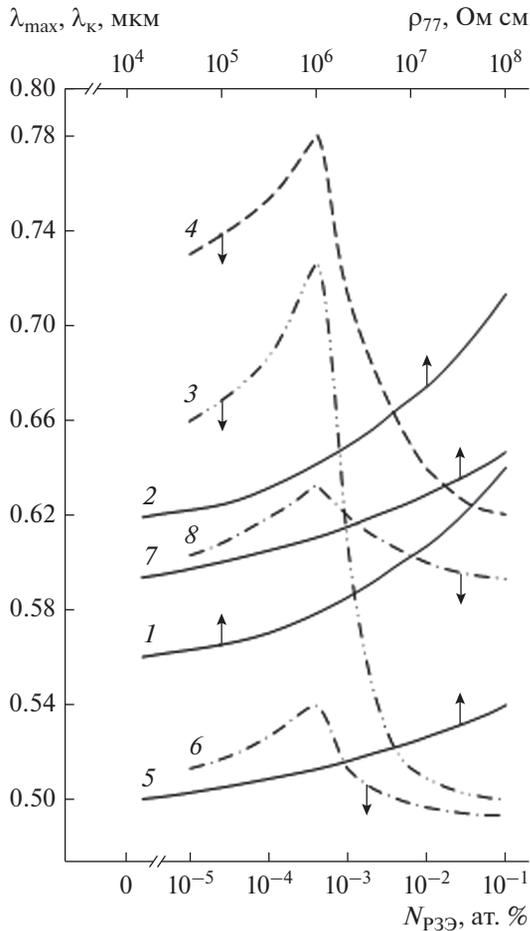


Рис. 1. Зависимости λ_{\max} (1, 3, 5 и 6) и λ_k спектра фотопроводимости (2, 4, 7 и 8) от ρ_{77} в нелегированных (1, 2, 5 и 7) и от N_{P3E} в легированных (3, 4, 6 и 8) кристаллах p -GaSe при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ К; E , В/см: 1–4 – 6×10^1 ; 5–8 – 2×10^3 ; $\lambda = 0.56$ мкм; $\Phi/\Phi_{\max} = 2 \times 10^{-1}$.

перная характеристика (ЛАХ) и кинетика фотопроводимости изучаемых образцов. При всех проведенных измерениях падающий на образец пучок света был направлен перпендикулярно плоскости (001) кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при $T \leq 250$ К, освещенности $\Phi \leq 35$ –40 лк и напряженности электрического поля, соответствующих линейному участку статической темновой ВАХ, величина ($i_{\Phi} = (i_c - i_t)/i_t$, где i_c и i_t – стационарные значения тока, протекающего через исследуемый образец при воздействии света и в темноте соответственно) и ход характеристик фотопроводимости всех исследуемых образцов с изменением температуры меняются, а от электрического поля не зависят. Величина и ха-

рактеристики фотопроводимости зависят также от ρ_{77} и N_{P3E} в образцах с $N_{P3E} = 0$ и $0 < N_{P3E} \leq 10^{-1}$ ат. % соответственно. Длины волн света, соответствующих максимуму (λ_{\max}) (рис. 1, кривая 1) и красной границе (λ_k) (рис. 1, кривая 2) спектра фотопроводимости в образцах нелегированных кристаллов ($N_{P3E} = 0$) с ростом ρ_{77} плавно увеличиваются. В образцах p -GaSe (P3E) с ростом N_{P3E} λ_{\max} и λ_k сначала (при $N_{P3E} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. %) увеличиваются, далее (при $N_{P3E} > 5 \times 10^{-4}$ ат. %) постепенно уменьшаются и при $N_{P3E} = 10^{-1}$ ат. % совпадают с таковыми в образцах нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} (рис. 1, кривые 3 и 4). С повышением температуры зависимости λ_{\max} и λ_k от ρ_{77} и N_{P3E} резко ослабевают и при $T > 250$ К совсем исчезают.

В отличие от нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} (рис. 2, кривая 1), в самом начале ЛАХ фотопроводимости нелегированных кристаллов с более высоким ρ_{77} (рис. 2, кривая 2) и легированных кристаллов с $N_{P3E} < 10^{-2}$ ат. % (рис. 3, кривая 1) наблюдается участок со степенным характером $i_{\Phi} \sim I^{\gamma}$ с $\gamma > 1$. Значение γ с ростом ρ_{77} плавно увеличивается до ~ 4 –5, а с ростом N_{P3E} меняется немонотонно и достигает максимального значения (~ 5 –6) при 5×10^{-4} ат. % (рис. 2, кривая 4 и рис. 3, кривая 2). Кинетические кривые фотопроводимости состоят из начального быстрого и последующего замедленного (рис. 4, кривая 1) участков. Быстрый участок определяется временем жизни неравновесных носителей заряда ($\sim 10^{-6}$ – 10^{-5} с), а замедленный помимо T зависит еще и от Φ . В образцах высокоомных нелегированных и легированных при $N_{P3E} \leq 10^{-2}$ ат. % кристаллов наблюдается также и остаточная фотопроводимость [9] (рис. 4, кривая 2). В образцах легированных кристаллов с ростом N_{P3E} кинетика фотопроводимости (рис. 4, кривые 3 и 4) при $N_{P3E} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. % приближается к кинетике фотопроводимости, характерной для нелегированных кристаллов с наибольшим ρ_{77} , а затем с ростом N_{P3E} до 10^{-1} ат. % – к кинетике фотопроводимости образцов нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} .

При $T \leq 250$ К, освещенностях $\Phi \leq 35$ –40 лк и напряженностях электрического поля, при которых наблюдается зависимость $i_t \sim U^r$ с $r \geq 2$, с увеличением напряженности электрического поля λ_{\max} (рис. 1, кривые 5 и 6) и λ_k (рис. 1, кривые 7 и 8), а также ЛАХ (рис. 2, кривые 5 и 6 и рис. 3, кривые 3 и 4) и кинетика фотопроводимости (рис. 4, кривые 5 и 6) всех исследуемых образцов постепенно приближаются к соответствующим, независящим от E , характеристикам для образцов нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} (рис. 1–4,

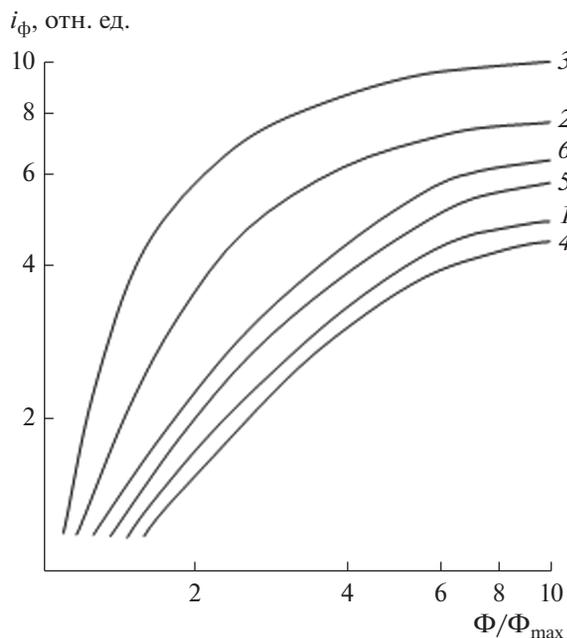


Рис. 2. ЛАХ фотопроводимости нелегированных (1, 2, 5) и легированных (3, 4, 6) кристаллов p -GaSe при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ К; $\lambda = 0.56$ мкм; E , В/см: 1–4 – 6×10^1 ; 5, 6 – 2×10^3 ; ρ_{77} , Ом см: 1 – 4×10^4 ; 2, 5 – 8×10^7 ; $N_{P3Э}$, ат. %: 1, 2, 5 – 0; 3, 6 – 5×10^{-4} ; 4 – 10^{-1} .

кривые 1). В более высокоомных образцах нелегированных кристаллов и образцах кристаллов p -GaSe(РЗЭ) с $N_{P3Э} < 10^{-2}$ ат. % с ростом напряженности электрического поля скорость релаксации фотопроводимости увеличивается, а величина i_Φ уменьшается (рис. 4, кривые 5 и 6).

В образцах кристаллов p -GaSe(РЗЭ) не наблюдаются внутрицентровые примесные эффекты и влияние химической природы введенной примеси на фотопроводимость, но обнаруживаются отличия воспроизводимости и стабильности фотоэлектрических характеристик кристаллов, легированных различными РЗЭ. Более воспроизводимые и стабильные характеристики наблюдаются в образцах p -GaSe(Er) с $N_{Er} \approx 10^{-1}$ ат. %.

Полученные экспериментальные результаты могут объясняться на основе модели кристаллического полупроводника, имеющего помимо различных типов уровней прилипания, захвата, рекомбинации [6] также и случайные макроскопические дефекты (СМД) [9, 10] с учетом значительной инжекции при высоких напряженностях электрического поля. Существующие в свободных зонах такого полупроводника рекомбинационные барьеры, препятствуя рекомбинации неравновесных носителей заряда, обуславливают долговременную релаксацию проводимости – остаточную фотопро-

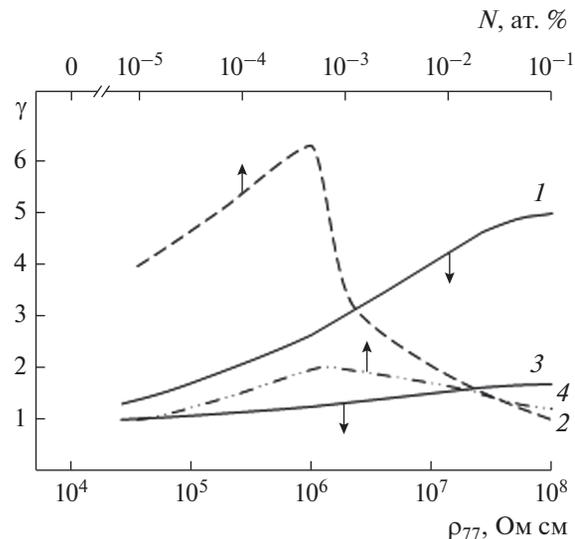


Рис. 3. Зависимости показателя степени (γ) в начальном участке ЛАХ фотопроводимости образцов нелегированных (1 и 3) и легированных (2 и 4) кристаллов p -GaSe от ρ_{77} (1, 3) и $N_{P3Э}$ (2, 4) при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ К; $\lambda = 0.56$ мкм; $\Phi/\Phi_{max} = 0.2$; E , В/см: 1, 2 – 6×10^1 ; 3, 4 – 2×10^3 .

водимость, а дрейфовые барьеры ограничивают проводимость образца. В исходном состоянии чем больше число и размеры дрейфовых барьеров в образце, тем больше значение его темнового удельного сопротивления. При воздействии света проводимость такого полупроводника увеличивается как за счет избыточной концентрации свободных носителей заряда, так и вследствие оптического спрямления дрейфовых барьеров [11].

Кроме этого, в результате туннелирования носителей, возбужденных светом с энергией ($h\nu$) меньше ширины запрещенной зоны (E_g), через рекомбинационные барьеры появляется дополнительный компонент фотопроводимости (Δi_Φ). Значение Δi_Φ может быть существенным из-за большого времени существования (до $\sim 10^4 - 10^5$ с) пространственно-разделенных при туннелировании электронно-дырочных пар. Естественно, что при приближении величины $h\nu$ к значению E_g будет возрастать вклад Δi_Φ в общую фотопроводимость. Поэтому при низких температурах λ_{max} и λ_k в образцах нелегированных кристаллов с ростом ρ_{77} увеличиваются, а в образцах p -GaSe(РЗЭ) с ростом $N_{P3Э}$ меняются немонотонно.

В связи с тем, что зависимость высоты дрейфовых барьеров от освещенности имеет экспоненциальный характер, при определенных условиях дрейфовый компонент фотопроводимости может оказаться значительным, о чем свидетельствует также обнаружение начального степенного

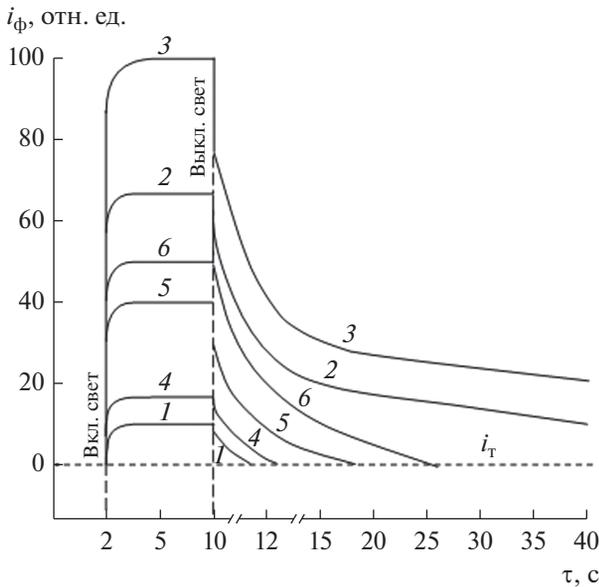


Рис. 4. Кинетика фотопроводимости нелегированных и легированных кристаллов p -GaSe с различными ρ_{77} и $N_{P3Э}$ соответственно при различных значениях напряженности электрического поля: $T = 77$ К; E , В/см: 1–4– 6×10^1 ; 5, 6– 2×10^3 ; $\Phi/\Phi_{\max} = 0.2$; $\lambda = 0.56$ мкм; ρ_{77} , Ом см: 1– 4×10^4 ; 2, 5– 8×10^7 ; $N_{P3Э}$, ат. %: 1, 2, 5–0; 3, 6– 5×10^{-4} ; 4– 10^{-1} .

участка с показателем степени $\gamma > 1$ на ЛАХ. С повышением T и Φ , а также при $N_{P3Э} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % вследствие постепенной компенсации пространственного заряда СМД зарядами термических и фотогенерированных носителей, а также зарядом ионов введенных РЗЭ соответственно происходит спрямление дрейфовых барьеров. При этом ситуация постепенно стабилизируется и приближается к соответствующей в образцах нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} . В образцах p -GaSe(РЗЭ) ионы РЗЭ, скапливаясь на СМД под действием электрического поля, существующего на границе p^+ – p -перехода, увеличивают размеры этих дефектов. Поэтому с ростом $N_{P3Э}$ влияние СМД на фотопроводимость при $N_{P3Э} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. % усиливается, а при $N_{P3Э} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % вследствие постепенного перекрытия областей пространственного заряда соседних СМД [12] ослабляется. В образцах нелегированных кристаллов с наименьшим ρ_{77} СМД или отсутствуют, или их влияние на фотопроводимость незначительно, поэтому кинетика фотопроводимости определяется лишь взаимодействием носителей заряда со существующими в этих образцах центрами прилипания, захвата, рекомбинации [1, 13, 14] и имеет быстрорелаксирующий характер [7].

В высокоомных образцах нелегированных кристаллов и кристаллах p -GaSe(РЗЭ) с $N_{P3Э} <$

$< 10^{-2}$ ат. % влияние дрейфовых и рекомбинационных барьеров на фотопроводимость значительно, что проявляется в формировании долговременно-релаксирующих участков кинетических кривых. Не исключается и влияние легирования РЗЭ на образования СМД. При этом часть атомов трехвалентных примесей, входя в существующие вакансии трехвалентного галлия, частично “залечивают” дефектность кристалла. В результате этого разброс значений параметров и характеристик фотопроводимости образцов p -GaSe(РЗЭ) уменьшается.

Обнаруженное при высоких напряженностях влияние электрического поля на фотопроводимость в кристаллах p -GaSe не обусловлено какими-то эффектами сильного электрического поля [15], а непосредственно связано с заполнением центров прилипания и захвата, а также с компенсацией пространственного заряда СМД избыточным зарядом инжектированных носителей. Вследствие этого происходит электрическое спрямление потенциального рельефа энергетических зон. В отличие от воздействия легирования РЗЭ этот процесс имеет обратимый характер и не является “залечивающим” фактором для кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментального исследования влияния легирования РЗЭ и электрического поля на фотопроводимость монокристаллов p -GaSe установлено, что

- зависимости величины и характеристик фотопроводимости монокристаллов этого полупроводника от легирования, удельного сопротивления образца, температуры, напряженности электрического поля при низких температурах ($T \leq 250$ К) и слабых освещенностях ($\Phi \leq 35$ – 40 Лк) могут объясняться помимо центров прилипания, захвата и рекомбинации также наличием случайных макроскопических дефектов в исследуемом образце;

- в формировании характеристик фотопроводимости в образцах нелегированных кристаллов p -GaSe с удельным сопротивлением $\rho_{77} \leq 10^4$ Ом см и кристаллов p -GaSe(РЗЭ) с $N_{P3Э} \geq 10^{-2}$ ат. % при $T \leq 250$ К, $\Phi \leq 35$ – 40 Лк и напряженностях электрического поля, соответствующих линейному участку статической темновой ВАХ, доминируют лишь процессы взаимодействия носителей заряда с центрами прилипания, захвата и рекомбинации;

- влияние электрического поля, при котором темновой статический ток имеет степенной характер $i_T \sim U^r$ с $r \geq 2$, на величину и характеристики фотопроводимости в высокоомных образцах нелегированных кристаллов и образцах p -GaSe(РЗЭ) с

$N_{P3Э} < 10^{-2}$ ат. % не обусловлено эффектами сильного электрического поля, а связано с обратимым электрическим спрямлением потенциального рельефа энергетических зон;

– в кристаллах p -GaSe⟨P3Э⟩ ионы введенной примеси, скапливаясь на СМД, увеличивают их размеры, и с ростом $N_{P3Э}$ влияние этих дефектов на фотопроводимость при $N_{P3Э} \leq 5 \times 10^{-4}$ ат. % усиливается, а при $N_{P3Э} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % из-за частичного перекрытия областей пространственных зарядов соседних СМД ослабляется;

– при $N_{P3Э} > 5 \times 10^{-4}$ ат. % изовалентные P3Э атомы, входя в существующие вакансии галлия, а также усиливая ковалентную долю связи между соседними слоями, частично “залечивают” дефектность кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdullaev G.B., Akhundov M.R., Akhundov G.A.* Rectifying and Photoconductive Properties of p -GaSe Single Crystals // *Phys. Status. Solidi*, В. 1966. V. 16. № 1. P. 209–214.
2. *Ho C.H., Hsieh M.H., Wu C.C.* Photoconductance and Photoresponse of Layer Compound Photodetectors in the UV-Visible Region // *Rev. Sci. Instrum.* 2006. V. 77. № 11. P. 113102.
3. *Jamshidi-Ghaleh K., Karimi M.* Anisotropy of Photoconductivity and Nonlinear Effects in GaSe Monocrystals at High Optical Excitation // *Opt. Commun.* 2008. V. 281. № 22. P. 5561–5565.
4. *Leontie L., Evtodiev I., Nedeff V., Stamate M., Caraman M.* Photoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GaSe}$ Heterojunctions // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. № 7. P. 071903.
5. *Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф.* Особенности кинетических коэффициентов монокристаллов слоистого полупроводника p -GaSe // *Изв. вузов. Физика.* 2018. Т. 61. № 9(729). С. 102–107.
6. *Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф.* Электрорлюминесценция монокристаллов p -GaSe⟨P3Э⟩ // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 4. С. 355–360.
7. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Наука, 1963. 429 с.
8. *Абдинов А.Ш., Бабаева Р.Ф.* Температурная зависимость фотопроводимости монокристаллов n -InSe // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 8. С. 806–812.
9. *Шик А.Я.* Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников // *ЖЭТФ.* 1972. Т. 15. С. 408–410.
10. *Kokh K.A., Atuchin V.V., Gavrilova T.A., Kozhukhov A., Maximovskiy E.A., Pokrovsky L.D., Tsygankova A.R., Saprykin A.I.* Defects in GaSe Grown by Bridgman Method // *J. Microsc.* 2014. V. 256. № 3. P. 208–212.
11. *Кязым-заде А.Г., Панахов М.М., Тагиров В.И.* Неравновесное световое спрямление зон в барьерах Шоттки на основе широкозонных полупроводников // *Письма в ЖТФ.* 1980. Т. 6. № 17. С. 1040–1044.
12. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
13. *Абдинов А.Ш., Гасанов Я.Г., Мамедов Ф.И.* ВАХ высокоомных монокристаллов слоистых соединений A_3B_6 // *ФТП.* 1982. Т. 16. № 6. С. 993–998.
14. *Абдинов А.Ш., Мамедов В.К., Салаев Эль.Ю.* Температурно-электрическая неустойчивость и низкочастотные колебания тока в монокристаллах селенида галлия // *ФТП.* 1980. Т. 14. № 4. С. 754–759.
15. *Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л., Левинштейн М.Е., Фирсов Д.А., Шалыгин В.А.* Кинетические и оптические явления в сильных электрических полях в полупроводниках и наноструктурах. Санкт-Петербург: Наука, 2000. 160 с.

УДК 535.376

СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬДЕФИЦИТНЫХ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$)

© 2021 г. М. В. Гапанович¹, И. Н. Один², *, М. В. Чукичев², Г. Ф. Новиков^{1,2}

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 04.09.2020 г.

Из элементных веществ Cu, In, Al, Se синтезированы медьдефицитные твердые растворы с кристаллической структурой халькопирита $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$, для которых впервые установлена зависимость параметров элементарной ячейки от x ($0 < x \leq 0.20$). Установлено, что в спектрах катодолюминесценции при 78 К твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ полоса с максимумом 1.320 эВ обусловлена, по всей вероятности, антиструктурными дефектами Cu_M и M_{Cu} ($M = \text{Al}, \text{In}$), образующимися при замещении атомов между медной и индий-алюминиевой подрешетками в халькопиритной структуре, а полоса с максимумом 1.245 эВ обусловлена преобладающими дефектами – ассоциатами $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

Ключевые слова: халькопирит, CuInSe_2 , медьдефицитные твердые растворы, структурные данные, катодолюминесценция, ассоциаты дефектов

DOI: 10.31857/S0002337X21010061

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире интенсивно развивается альтернативная энергетика, в частности создание солнечных батарей [1]. Одним из многообещающих неорганических материалов для таких устройств являются твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS) [1]. Халькопиритные материалы CIGS применяются для создания тонкопленочных солнечных батарей нового поколения [1]. Эффективность преобразования солнечной энергии для лучших лабораторных образцов солнечных элементов на основе CIGS составила 21.7% [2]; такое значение существенно ниже теоретически возможной величины 30% [3]. В последнее время одним из путей создания более эффективных материалов для солнечных батарей рассматривается замещение галлия на алюминий с образованием материала CuInSe_2 [4]. Соединение CuAlSe_2 кристаллизуется в структуре халькопирита [5] и характеризуется высоким значением ширины запрещенной зоны $E_g = 2.68$ эВ [6], в то время как у CuGaSe_2 $E_g = 1.70$ эВ [1]. Следовательно, замена галлия на алюминий должна приводить к более высокому значению ширины запрещенной зоны материала CuInSe_2 , что представляет

значительный интерес. Важна также замена дорогостоящего галлия на дешевый и доступный алюминий, который к тому же является нетоксичным.

Эффективность лучших лабораторных образцов солнечных батарей на основе CuInSe_2 пока еще сравнительно мала – около 16.9% [4], что может быть обусловлено наличием глубоких уровней в запрещенной зоне, выступающих в качестве ловушек для фотогенерированных носителей тока. При этом синтез высококачественных пленок затруднен тем, что система CuInSe_2 – CuAlSe_2 , в которой образуется CuInSe_2 , мало изучена: не построена ее фазовая диаграмма, в литературе практически отсутствуют сведения о природе дефектов в CuInSe_2 . В работе [7] получены пленки твердых растворов CuInSe_2 , однако параметры элементарной ячейки не определены. В работе [8] для пленок твердых растворов CuInSe_2 параметры элементарной ячейки были определены с невысокой точностью, до второго знака после запятой, что не позволяет проводить какие-либо сравнения. Авторы работы [9] в важной для практического применения области составов CuInSe_2 изучили всего два образца; показано, что они представляют собой твердые растворы с халькопиритной

структурой. Получены они методом химических транспортных реакций, при этом авторы [9] состав выращенных кристаллов твердых растворов принимали равным составу прекурсорной шихты, используемой для синтеза, что может не соответствовать действительности. В работе [10] мы синтезировали твердые растворы на основе CuInSe_2 в системе $\text{CuAlSe}_2\text{—CuInSe}_2$ с кристаллической структурой халькопирита, установили концентрационную зависимость параметров элементарной ячейки, изучили спектры катодolumинесценции (КЛ).

Повышение эффективности CuAlSe возможно при использовании медьдефицитных образцов. Как известно, наилучшие характеристики солнечных батарей наблюдались для медьдефицитных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ с $y = 0.25\text{—}0.30$ и $x = 0.1\text{—}0.3$ [11]. Для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.32$) с дефицитом меди были определены параметры элементарной ячейки; показано существование в кристаллической решетке меди Cu^{2+} наряду с медью Cu^+ [12]. В работе [13] установлено, что дефицит меди также оказывает существенное влияние на времена жизни фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{Se}_2$.

В медьдефицитных образцах недостаток меди может обуславливать необходимый p -тип проводимости, а также повышать электропроводность материала. Сведения об исследовании медьдефицитных твердых растворов CuAlSe , в частности $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$, в литературе отсутствуют. Безусловно, внедрение в практику материалов CuAlSe тормозится из-за отсутствия данных о структурных характеристиках медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ и о влиянии состава на дефектную структуру халькопиритной фазы.

Целью настоящей работы являются синтез, установление фазового состава, определение структурных и люминесцентных характеристик твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$) проводили в два этапа. На первом этапе требуемые количества меди, индия, алюминия и селена высокой чистоты (марки 5N) нагревали в вакуумированных ($p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах при температуре 1100°C в течение 10 ч. Для предотвращения взрыва в процессе синтеза нагрев до указанной температуры проводили со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. После вскрытия ампулы содержимое растирали в агатовой ступке,

ампулы со смесями вновь запаивали под вакуумом и проводили гомогенизирующий отжиг при 650°C в течение 600 ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа, съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение $\text{CuK}\alpha_1$). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX^{POW} .

Спектры КЛ снимали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13. Более подробно методика снятия спектров КЛ описана в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные данные. Для халькопиритных твердых растворов на основе CuInSe_2 в системе $\text{CuAlSe}_2\text{—CuInSe}_2$ мы установили концентрационную зависимость параметров и объема V элементарной ячейки (рис. 1), уменьшение этих характеристик обусловлено тем, что ион Al^{3+} меньший радиус, чем ион In^{3+} . Подробно эти данные рассмотрены в нашей работе [10].

Медьдефицитные твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$. Найдено, что твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ образуются при $0 < x \leq 0.20$. На рентгенограммах образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ все линии проиндексированы (с использованием данных для 27 линий для каждой рентгенограммы) в тетрагональной решетке халькопирита, пр. гр. $I\bar{4}2d$. Линии примесных фаз не обнаружены. На рис. 2 в качестве примера приведена дифрактограмма образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0.20$. Сверхструктурные линии на рентгенограммах не обнаружены. Параметры тетрагональной элементарной ячейки, определенные с погрешностью $\pm 0.003 \text{ \AA}$ (для параметра a) и $\pm 0.005 \text{ \AA}$ (для параметра c), твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ уменьшаются с ростом x (рис. 3). Объем элементарной ячейки V (погрешность в определении $\pm 0.06 \text{ \AA}^3$) уменьшается с ростом x (рис. 3).

Характер изменения параметров элементарной ячейки свидетельствует о том, что действительно образовались твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ в области $0 < x \leq 0.20$. В кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ в подрешетке меди возникают вакансии V_{Cu} (\square). Для сохранения электронейтральности кристалла на 1 вакансию в подрешетке меди 1 атом меди приобретает степень окисления $2+$ (табл. 1), поэтому формулу твердых растворов

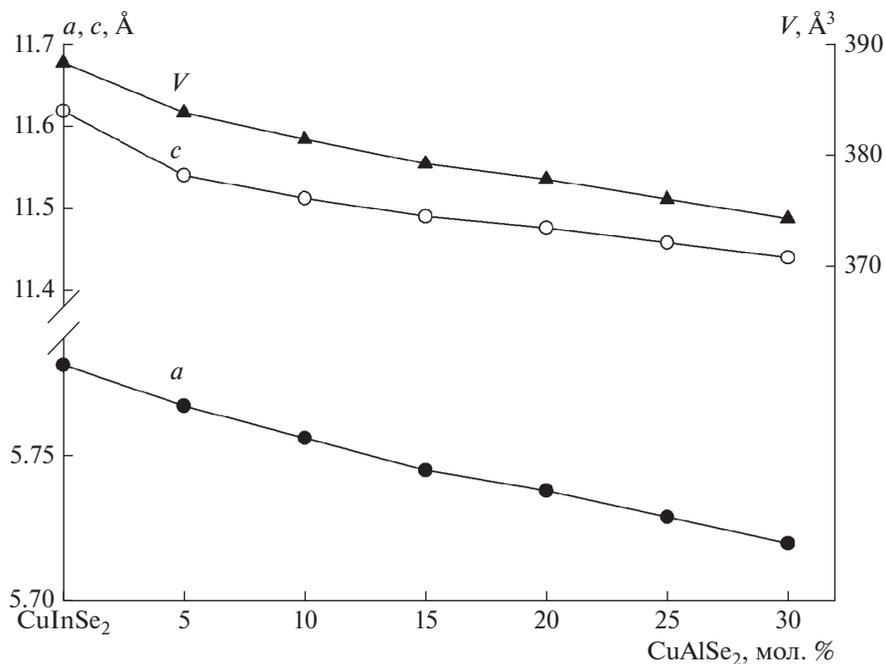


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе CuInSe_2 в системе CuAlSe_2 – CuInSe_2 .

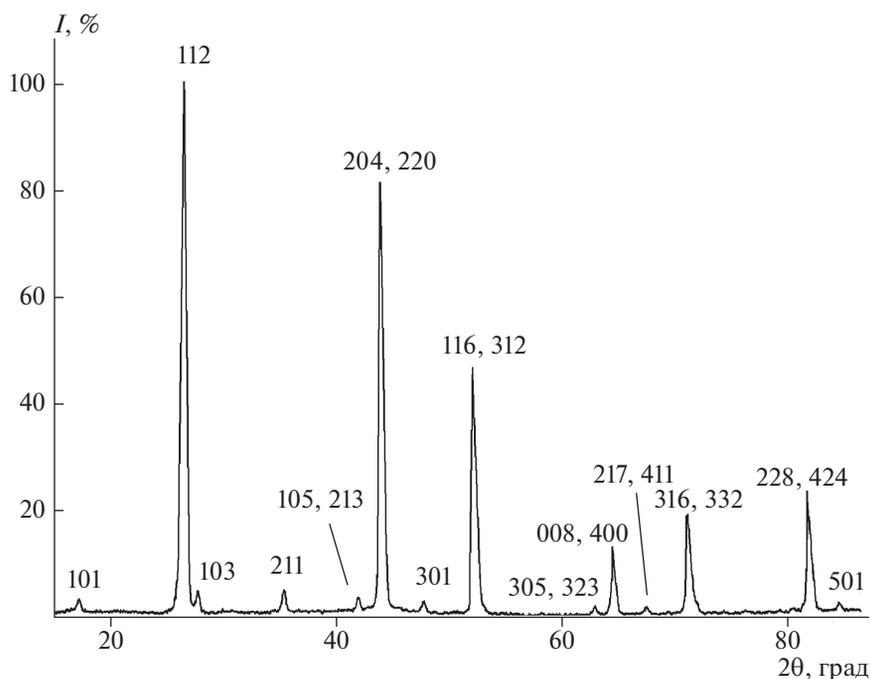


Рис. 2. Дифрактограмма твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0.20$.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ следует представить в виде:
 $\text{Cu}_{1-x}^+\text{Cu}_{x/2}^{2+}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$).

Отмеченное выше уменьшение параметров элементарной ячейки объясняется тем, что Cu^{2+} имеет меньший радиус, чем Cu^+ .

Дефектность CuAlSe в подрешетках меди и алюминия-индия. Как известно [15, 16], в кристаллической решетке твердых растворов $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ происходит разупорядочение: часть атомов меди переходит из медной подрешетки в подрешетку индия-галлия (в общем виде М) с образованием

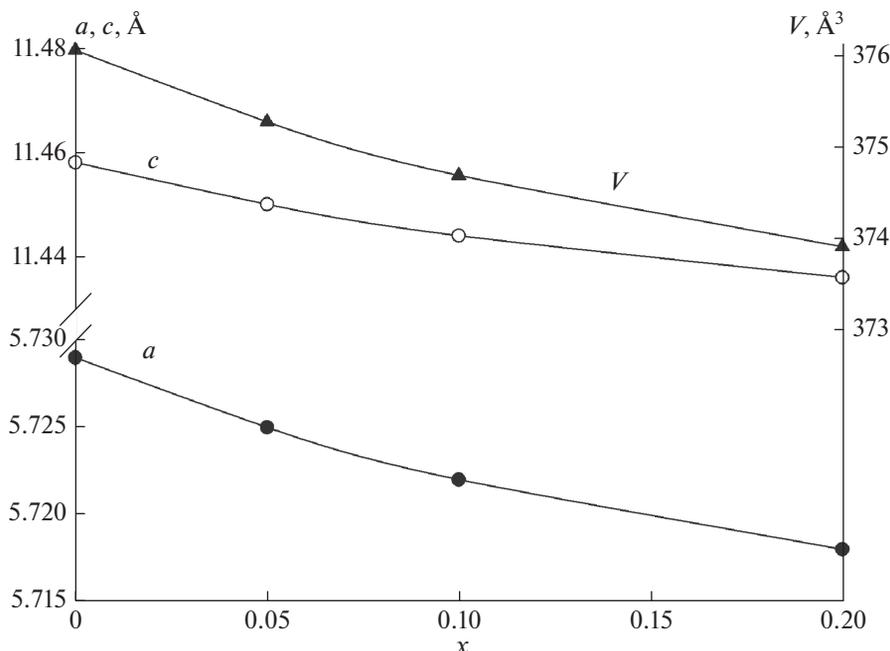


Рис. 3. Параметры элементарной ячейки медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ в зависимости от x .

дефектов Cu_M (атомы меди на местах M) и часть атомов M из индий-галлиевой подрешетки — в медную с образованием дефекта M_{Cu} (атомы M на местах атомов меди). На рис. 4а представлена кристаллическая структура халькопиритного твердого раствора $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ без образования антиструктурных дефектов [11] (статистическое распределение галлия и индия по местам M), а на рис. 1б — возможная структура $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ с антиструктурными дефектами Cu_M , M_{Cu} (здесь $M = \text{In}, \text{Al}$). Мы сравнили интенсивности линий на рентгенограммах твердых растворов $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$

и $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ при $y = 0.25$. Обнаружено, что интенсивности слабых линий, характеризующих структуру халькопирита, приблизительно равны для этих двух фаз (табл. 2). Совершенно аналогична ситуация в случае твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ при $x = 0.1$ (табл. 2). По всей вероятности, в кристаллических решетках $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 < x < 0.30$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ также происходит разупорядочение: часть атомов Cu переходит в подрешетку индия-алюминия с образованием дефекта Cu_M (акцептор), а часть атомов алюминия и индия переходит в подрешетку меди, образуя дефект M_{Cu} (донор).

Таблица 1. Содержание Cu^+ , Cu^{2+} и вакансий V_{Cu} в кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$

x	Содержание, доли		
	Cu^+	Cu^{2+}	V_{Cu}
0	1	0	0
0.05	0.90	0.05	0.05
0.10	0.80	0.10	0.10
0.20	0.60	0.20	0.20

Спектры катодолуминесценции. В спектрах КЛ при 78 К твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свидетельствовали бы о точном значении ширины запрещенной зоны E_g . В спектре образца с $x = 0$ имеется полоса с максимумом 1.320 эВ (рис. 5а). Для выяснения природы этой полосы мы обратились к более изученным твердым растворам $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$. В области содержания галлия $y = 0.35-0.50$ методом КЛ мы обнаружили существование уровня 1.235 эВ внутри запрещенной зоны; дефекты Cu_M и M_{Cu} создают близкие энергетические уровни в запрещенной зоне. Как было сказано выше, в кристаллических решетках $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ ($0 < y \leq 0.30$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$

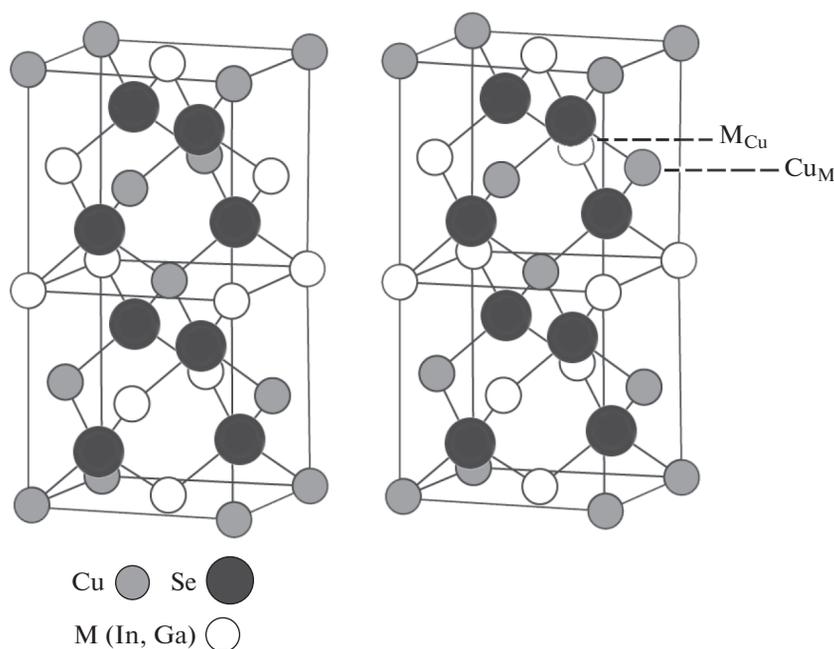


Рис. 4. Кристаллическая структура твердых растворов $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ [11] (а) и возможная структура твердых растворов $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ с дефектами Cu_M , M_{Cu} (б).

($0 < x \leq 0.20$) образуются дефекты Cu_M и M_{Cu} , которые создают близкие уровни в запрещенной зоне.

В спектре КЛ при 78 К образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0.10$ наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом 1.245 эВ (рис. 5б), кроме полосы 1.320 эВ, рассмотренной выше. Безусловно, полоса 1.245 эВ связана с наличием меди в степени окисления 2+: Cu^{2+} на местах Cu^+ образует положительно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией меди V_{Cu} в ассоциат дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Концентрация

вакансий в подрешетке меди V_{Cu} равна концентрации Cu^{2+} (табл. 1). Эти концентрации велики, следовательно, преобладающими дефектами являются ассоциаты $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Интересен тот факт, что положение максимума полосы при всех значениях x в области 0.05–0.20 остается одним и тем же (1.245 эВ), хотя состав твердых растворов изменяется в широких пределах. Это объясняется тем, что строение твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ при $0 < x \leq 0.20$ одинаково для всей области составов, во всех случаях имеются указанные ассоциаты дефектов.

Таблица 2. Относительные интенсивности слабых линий на рентгенограммах твердых растворов

hkl	I , отн. ед.			
	$\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$	$\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$	$\text{CuAl}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$	$\text{CuGa}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$
1 0 1	1.5	2	1.5	2
1 0 3	2.5	1	2	1
2 1 1	2.5	2	3	2
2 1 3; 1 0 5	1	1	1	1
3 0 1	1	1.5	1.5	1
3 2 3; 3 0 5	1	1	1	1
2 1 7; 4 1 1	1	0.5	1	0.5
5 0 1	1	0.5	0.5	0.5

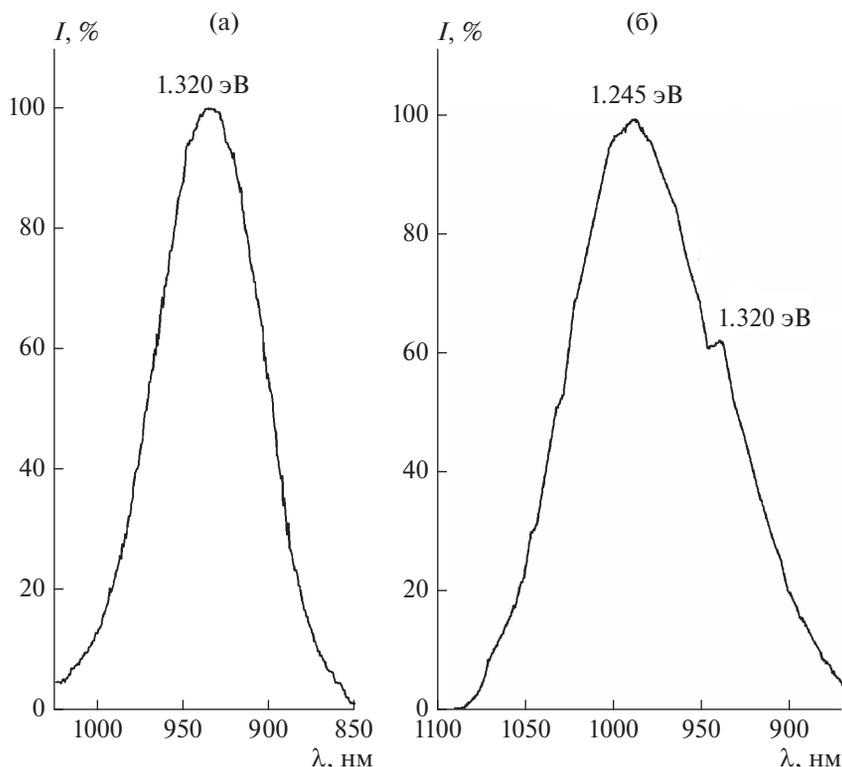


Рис. 5. Спектры КЛ твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0$ (а), 0.10 (б) при 78 К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено существование медьдефицитных твердых растворов со структурой халькопирита $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$) и определена зависимость параметров элементарной ячейки от x . В кристаллической решетке $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку индия–алюминия, а часть атомов индия и алюминия – в подрешетку меди.

Впервые установлено, что в спектрах КЛ при 78 К твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ полоса с максимумом 1.320 эВ обусловлена, по всей вероятности, антиструктурными дефектами Cu_M и M_{Cu} , образующимися при замещении атомов между медной и индий–алюминиевой подрешетками в халькопиритной структуре, а полоса с максимумом 1.245 эВ – преобладающими дефектами: ассоциатами $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Образование указанных дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов CuAlSe с повышенным содержанием селена.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S,Se) // УФН. 2017. Т. 187. С. 173–191.
2. Jackson P., Hariskos D., Wuerz R. et al. Properties of Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells with New Record Efficiencies up to 21.7% // Phys. Status Solidi. 2015. V. 9. P. 28–31.
3. Baek E.R., Astini V., Tirta A., Kim B. Phase Evolution of CIGS Alloyed Compound Synthesis by Direct Melting Method // Curr. Appl. Phys. 2011. V. 11. P. S76–S80.
4. Lopez-Garcia J., Placidi M., Fontane X. et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ Thin Film Solar Cells with Depth Gradient Composition Prepared by Selenization of Evaporated Metallic Precursors // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2015. V. 132. P. 245–253.
5. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications. First edition. Oxford: Pergamon press, 1975. 244 p.
6. Barkat L., Morsli M., Amory C. et al. Study on the Fabrication of n -type CuAlSe_2 // Thin Solid Films. 2003. V. 431–432. P. 99–104.
7. Paulson P.D., Haimbodi M.W., Marsillac S. et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ Thin Films and Solar Cells // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 10153–10156.
8. Sugiyama M., Umezawa A., Yasuniwa T. et al. Growth of Single-Phase Cu(In,Al)Se_2 Photoabsorbing Films by Selenization Using Diethylselenide // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2175–2177.

9. *Gebicki W., Igalson M., Zajac W., Trykozko R.* Growth and Characterization $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Mixed Crystal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990. V. 23. P. 964–965.
10. *Odin I.N., Gapanovich M.V., Chukichev M.V., Novikov G.F.* Structural and Luminescence Characteristics of $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.30$) Chalcopyrite Solid Solutions // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30.
11. *Conibeer G., Willoughby A.* *Solar Cell Materials: Developing Technologies.* New Delhi: Wiley, 2014. 332 p.
12. *Odin I.N., Gapanovich M.V., Chukichev M.V. et al.* Magnetic and Luminescent Properties of Copper-Deficient Characteristics of $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.32$) Solid Solutions with Chalcopyrite Structure // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 28. № 3. P. 248–250.
13. *Гапанович М.В., Один И.Н., Рабенюк Е.В. и др.* Особенности дефектной структуры и процессов гибели фотогенерированных носителей тока в халькопиритных твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 7. С. 694–698.
14. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др.* Синтез, структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($0 < x \leq 0.20$) // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 1. С. 56–59.
15. *Baranowski L.L., Zawadzki P., Lany S. et al.* A Review of Defects and Disorder in Multinary Tetrahedrally Bonded Semiconductors // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31. P. 123004-1–123004-8.
16. *Igalson M., Urbaniak A.* Defect States in the *CIGS* Solar Cells by Photocapacitance and Deep Level Optical Spectroscopy // *Bull. Polish Acad. Sci.: Tech. Sci.* 2005. V. 53. № 2. P. 157–161.

УДК 669.263.23

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ХРОМА

© 2021 г. В. Н. Колосов^{1, *}, М. Н. Мирошниченко¹, В. М. Орлов¹

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

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

Поступила в редакцию 04.08.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Исследован процесс получения порошков хрома восстановлением оксидных соединений Cr_2O_3 и MgCr_2O_4 парами магния в интервале температур 700–800°C при остаточном давлении в реакторе 5–20 кПа. При восстановлении хромита MgCr_2O_4 получены порошки хрома с удельной поверхностью на уровне 34 м²/г. Порошки характеризуются мезопористой структурой.

Ключевые слова: хром, порошок, магниетермическое восстановление, оксидное соединение, удельная поверхность, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X21010073

ВВЕДЕНИЕ

Порошки хрома используются для получения металлокерамик, представляющих собой композиты с высокой электропроводностью, термической стабильностью и коррозионной стойкостью при высоких температурах [1], изготовления высокочистых мишеней для нанесения покрытий различного функционального назначения [2–5] и производства проводящих паст для электроники [6]. В промышленном масштабе порошки хрома получают металлотермическим (Al, Ca) или электролитическим восстановлением оксидных соединений (Cr_2O_3 , K_2CrO_4) [7–11]. Полученный после восстановления продукт является хрупким (в частности, электролитический хром загрязнен водородом [11]) и может быть легко размолот. В результате измельчения обычно получают порошки с частицами микронных размеров [9].

Наряду с производством микрокристаллического хрома существует ряд методов получения наноразмерного материала. Среди них можно выделить длительный (40–70 ч) высокоэнергетический размол промышленного микрокристаллического порошка хрома [12], магнетронное распыление металла [13], восстановление нитрата хрома в жидких средах [14, 15], дуговой разряд в смеси водорода и аргона с использованием в качестве анода чистого металлического хрома [16], термическое испарение металла [17], термолиз карбенового комплекса Фишера [18] и другие ме-

тоды [19–21]. Образующийся на поверхности металла очень тонкий (приблизительно 1 нм) пассивирующий оксид [13] позволяет работать с порошком на воздухе. Наноразмерные структуры на основе хрома используют при производстве оптоэлектронных и химических датчиков и в качестве катализаторов [13–15, 22]. Кроме того, они являются перспективными материалами спинтроники [16, 17, 22]. Для катализаторов и ряда других применений представляют интерес порошки хрома с высокой удельной поверхностью. Ранее было показано, что перспективным способом получения порошков других металлов подгруппы хрома (W, Mo) с удельной поверхностью до 20 м²/г является восстановление парами магния их оксидных соединений [23, 24].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения порошков хрома с развитой поверхностью восстановлением парами магния его оксидных соединений и изучение характеристик порошков в зависимости от состава прекурсора и условий восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсоров использовали Cr_2O_3 (“ч.”) и хромит MgCr_2O_4 , который синтезировали в виде порошка методом спекания Cr_2O_3 (“ч.”) с MgCO_3 (“х. ч.”). Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использо-

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций восстановления магнием оксидных соединений хрома

Реакция	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)	ΔQ , кДж/кг	$-\Delta G_{973}$, кДж/моль	$-\Delta G_{1073}$, кДж/моль
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 2\text{Cr} + 3\text{MgO}$ (I)	1049	445	4664	615	571
$\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 3\text{Mg} = 2\text{Cr} + 4\text{MgO}$ (II)	1004	443	3785	573	528

ваным ранее [23]. Тигель с магнием (M95) устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску прекурсора массой 5 г загружали в металлические тигли, которые устанавливали над емкостью с магнием. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, заполняли инертным газом и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана. Процесс вели в температурном интервале 700–800°C и при остаточном давлении аргона в реторте 5–20 кПа. Продукты восстановления обрабатывали 30%-ным раствором азотной кислоты (“х. ч.”) для удаления оксида магния. Порошок хрома отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре 80°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Средний размер частиц порошка оценивали в предположении, что они имеют сферическую форму, по формуле

$$D = \frac{6}{S_{\text{БЭТ}}\rho}, \quad (1)$$

где $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность порошка, ρ – плотность хрома. Морфологический анализ порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции восстановления Cr_2O_3 и MgCr_2O_4 магнием являются экзотермическими, сопровождаются значительной убылью энергии Гиббса и протекают с выделением большого количества

тепла (табл. 1). Так, например, адиабатическая температура реакции восстановления Cr_2O_3 магнием составляет 2708°C, что превышает температуру кипения хрома 2672°C [25]. Восстановление парами магния позволяет регулировать скорость поступления восстановителя в реакционную зону и тем самым ограничить температуру реакции, а также контролировать ее в течение всего процесса восстановления.

Исходные вещества, за исключением магния, и продукты реакций (I) и (II) (табл. 1) в исследуемом интервале температур 700–800°C характеризуются низкой упругостью паров, не превышающей 10^{-18} – 10^{-14} Па [26–28]. Отсюда должно следовать, что полученная реакционная масса будет однородна и располагаться на месте загрузки прекурсора. Однако на практике в ряде экспериментов это было не так.

Вид тиглей после восстановления Cr_2O_3 и MgCr_2O_4 представлен на рис. 1. Видно, что после восстановления Cr_2O_3 на внутренней боковой поверхности всех контейнеров выше уровня их загрузки и на поверхности реакционной массы имеются отложения вещества белого цвета (рис. 1а–1в). По данным РФА, белое вещество на поверхности реакционной массы и боковых поверхностях тиглей идентично и представляет собой чистый оксид магния (рис. 2, дифрактограмма 1). Под белой коркой находилась однородная смесь порошка хрома с примесью оксида магния (рис. 2, дифрактограмма 2). Количество оксида магния в смеси под коркой снижается, а толщина корки на поверхности увеличивается при повышении остаточного давления аргона в реакторе (рис. 1б, 1в).

Ранее было показано, что пространственное разделение металлической и оксидной фаз при восстановлении парами Mg или Ca ряда оксидных соединений вольфрама и молибдена обусловлено протеканием электронно-опосредован-

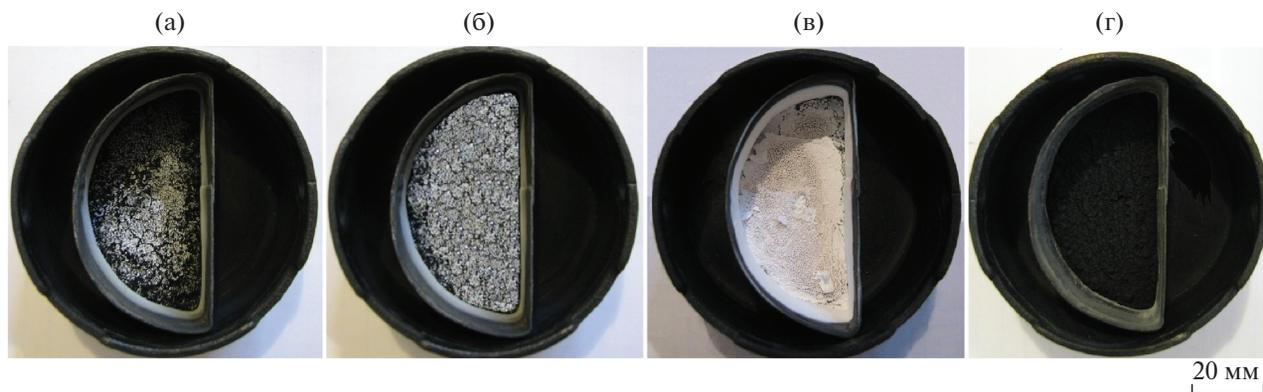


Рис. 1. Тигли с реакционной массой после восстановления Cr_2O_3 (а–в) и MgCr_2O_4 (г) (остаточное давление аргона в реакторе 10 кПа, температура 750°C).

ных реакций (ЭОР) без непосредственного физического контакта реагирующих веществ [29, 30]. Оксид хрома при высоких температурах представляет собой электропроводящую среду, способную обеспечить перенос электронов. Переносчиком ионов кислорода при определенных условиях, которые обеспечиваются высоким тепловым эффектом реакции восстановления (4664 кДж/кг), становится среда инертного газа аргона. При повышении остаточного давления аргона в реакторе доля металла, восстанавливаемого в режиме ЭОР, увеличивается. Для хромита MgCr_2O_4 при исследованных условиях восстановления расслоения продуктов реакции не происходило (рис. 1г). Они представляли собой однородную смесь темного цвета, по составу соответствующую стехиометрическому соотношению реакции (рис. 2, дифрактограмма 3). Тепловой эффект реакции MgCr_2O_4 с магнием значительно меньше, чем с Cr_2O_3 , и не обеспечивает условий для протекания реакции (2) в режиме ЭОР. Дифрактограмма 4 на рис. 2 относится к порошку хрома, полученному восстановлением MgCr_2O_4 .

Результаты исследования влияния температуры и остаточного давления аргона в реакторе на удельную поверхность порошков хрома приведены на рис. 3. Там же приведены значения удельной поверхности порошков вольфрама и молибдена, полученных восстановлением вольфрамата и молибдата кальция при аналогичных условиях. Данные подтверждают установленную ранее для W [23] и Mo [24] возможность увеличения удельной поверхности порошков при магнетермическом восстановлении сложного оксидного соединения, имеющего в своем составе тугоплавкий оксид. Удельная поверхность порошков хрома, полученных восстановлением хромита магния, в 4–8 раз больше, чем у порошков, полученных

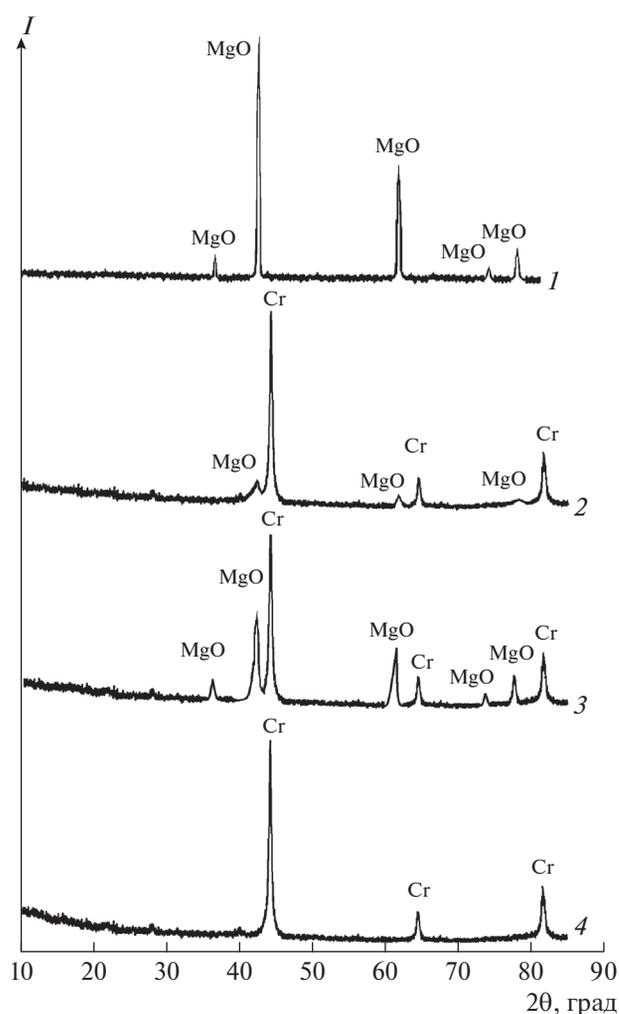


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов восстановления: белой корки на поверхности реакционной массы (1) и реакционной массы под коркой (2) после восстановления Cr_2O_3 , реакционной массы после восстановления MgCr_2O_4 (3) и отмытого порошка хрома (4) (остаточное давление аргона в реакторе, кПа: 1 – 5, 2 – 10, 3, 4 – 15; температура 750°C).

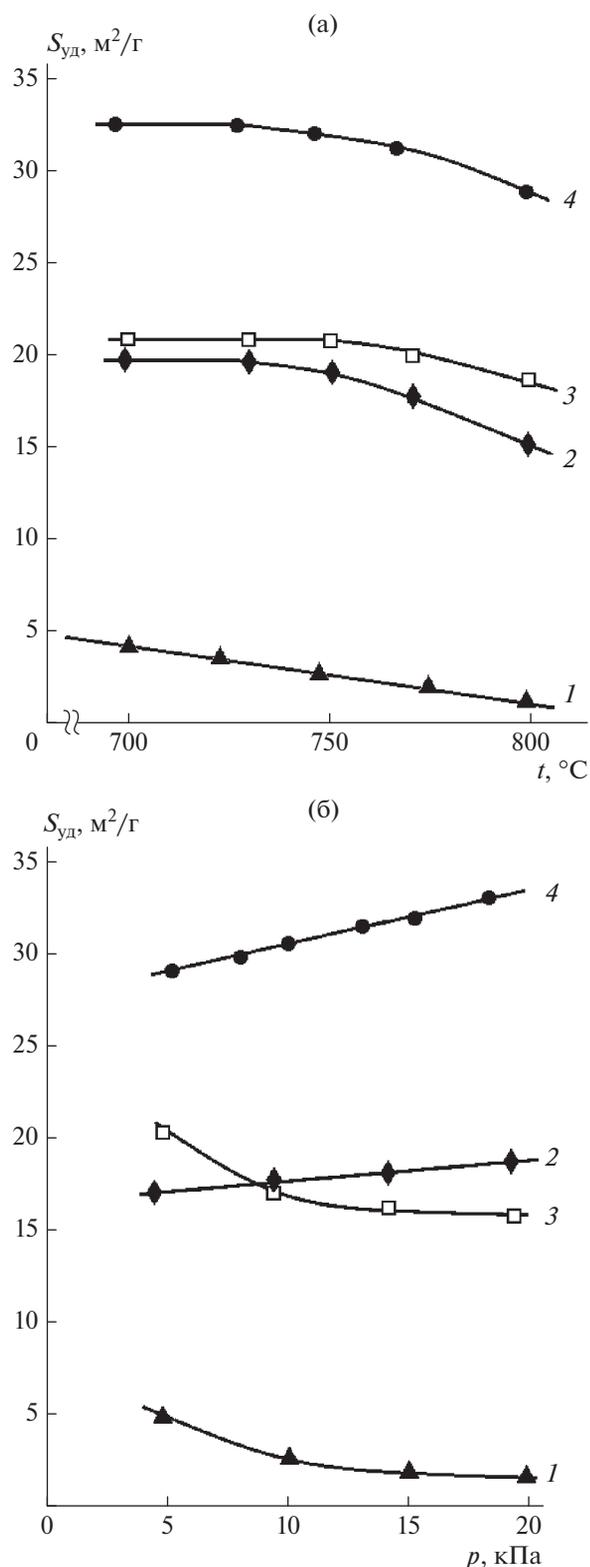


Рис. 3. Зависимости удельной поверхности порошков хрома (1, 4), вольфрама (2) [23] и молибдена (3) [24] от температуры ($p = 5$ кПа) (а), остаточного давления в реакторе ($t = 750^{\circ}C$) (б); прекурсоры: 1 – Cr_2O_3 , 2 – $CaWO_4$, 3 – $CaMoO_4$, 4 – $MgCr_2O_4$.

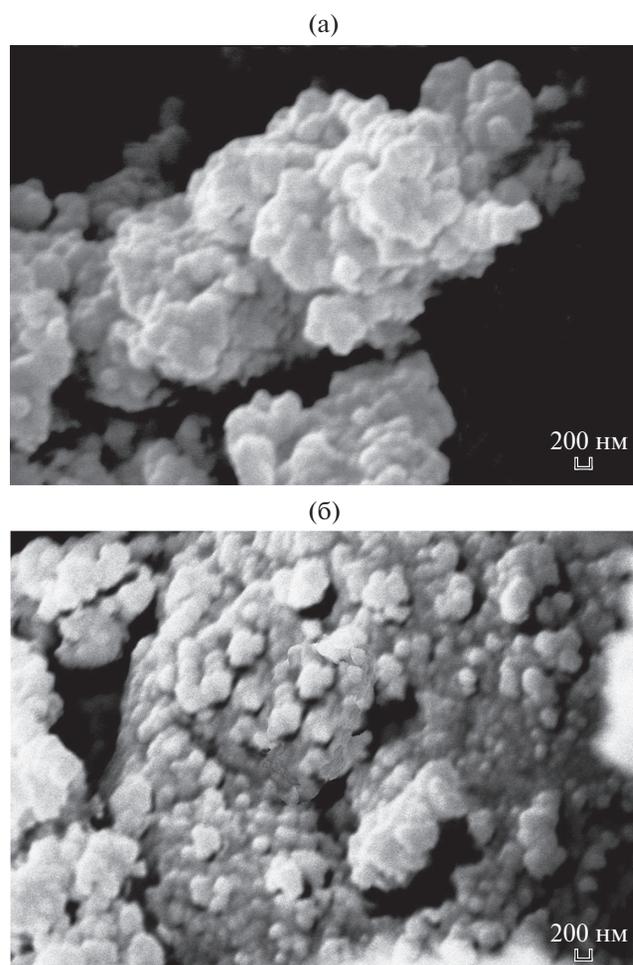


Рис. 4. СЭМ-изображения порошков хрома с удельной поверхностью 28 (а), $34 m^2/g$ (б).

восстановлением в аналогичных условиях оксида хрома (III). Это обусловлено тем, что присутствующий в хромате тугоплавкий оксид MgO , создавая дополнительные прослойки между частицами образующегося хрома, затрудняет их коагуляцию. Увеличивается и количество пор, остающихся после выщелачивания оксидов, результатом является рост удельной поверхности порошка. При использовании в качестве прекурсора $MgCr_2O_4$ получены порошки хрома с удельной поверхностью 28–34 m^2/g , что в 1.4–1.7 раз выше поверхности порошков вольфрама и молибдена, полученных при восстановлении $MgWO_4$, $CaWO_4$ [23] и $MgMoO_4$, $CaMoO_4$ [24] в тех же условиях. По-видимому, это обусловлено меньшей плотностью хрома при приблизительно равном количестве пор, образующихся на единицу объема металла.

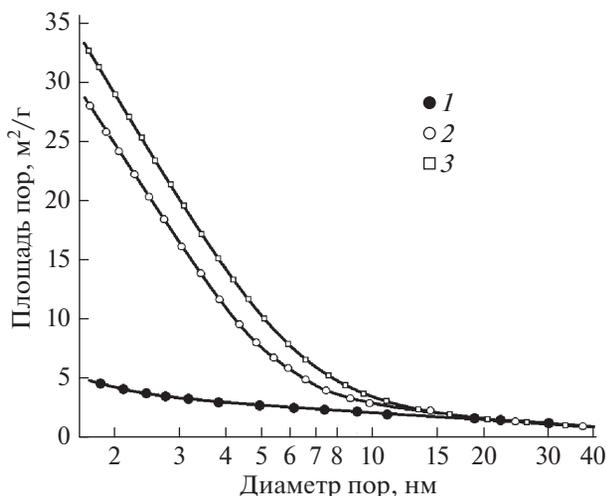


Рис. 5. Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра; прекурсоры: 1 – Cr₂O₃, 2 и 3 – MgCr₂O₄; удельная поверхность порошков хрома: 5 (1), 28 (2), 34 м²/г (3).

Согласно соотношению (1), величине удельной поверхности порошков хрома 28–34 м²/г соответствует размер частиц металла 25–30 нм. Однако, как можно оценить из СЭМ-изображений (рис. 4), порошки представлены достаточно крупными агрегированными частицами со средним размером более 200 нм. Высокая удельная поверхность порошка является следствием его нанопористой структуры. Причем рост удельной

поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра (рис. 5).

Кривые адсорбции порошков хрома, полученных восстановлением как MgCr₂O₄, так и Cr₂O₃, соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого при одних и тех же относительных давлениях порошком хрома, полученным восстановлением MgCr₂O₄, в 4–8 раз больше, чем порошком, полученным с использованием в качестве прекурсора Cr₂O₃ (рис. 6).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность использования хромита MgCr₂O₄ для получения магнито-термическим восстановлением наноструктурных порошков хрома с развитой поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности восстановления оксидных соединений хрома Cr₂O₃ и MgCr₂O₄ парами магния в интервале температур 700–800°С при остаточном давлении аргона в реакторе 5–20 кПа и характеристики полученных порошков хрома.

На примере восстановления хромита MgCr₂O₄ подтверждена возможность повышения удельной поверхности магнито-термического порошка при использовании в качестве прекурсора соединения, содержащего в своем составе тугоплавкий оксид. При получении хрома восстановлением

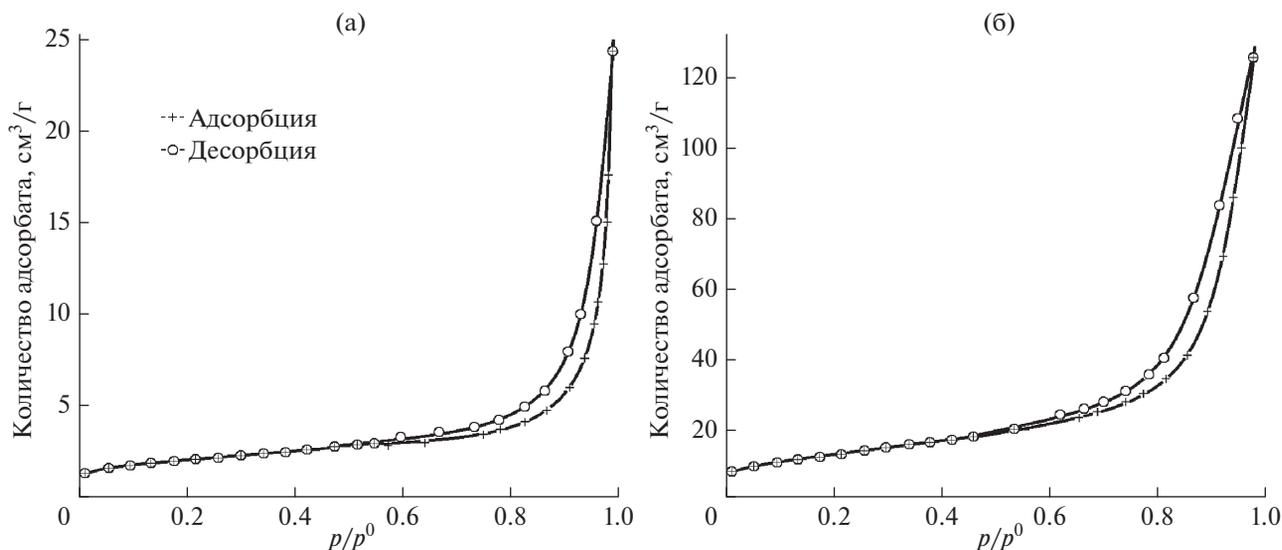


Рис. 6. Кривые адсорбции–десорбции азота порошками хрома с удельной поверхностью 5 м²/г (прекурсор Cr₂O₃) (а), 34 м²/г (прекурсор MgCr₂O₄) (б).

этого соединения удельная поверхность порошка достигала 28–34 м²/г, что в 4–8 раз превышает таковую у порошков, полученных восстановлением Cr₂O₃ в аналогичных условиях.

Форма кривых адсорбции порошков хрома, полученных магнетермическим восстановлением Cr₂O₃ и MgCr₂O₄, соответствует IV типу по IUPAC, что подтверждает их мезопористую структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schatt W., Wieters K.-P. Powder Metallurgy-Processing and Materials. Shrewsbury: European Powder Metallurgy Association, 1997. 492 p.
2. Rudoy A.P., Milman Yu.V., Korzhova N.P. High-Purity Chromium Targets // J. Phys. C IV. 1995. V. 5. № 7. P. 149–153.
<https://doi.org/10.1051/jp4:1995714>
3. Müller M., Heimann R.B., Gitzhofer F. et al. Radio Frequency Plasma Processing to Produce Chromium Sputter Targets // J. Therm. Spray. Tech. 2000. V. 9. № 4. P. 488–493.
<https://doi.org/10.1007/BF02608551>
4. El Sayed R., Massicano A.V.F., Queern S.L. et al. Manganese-52 Production Cross-Section Measurements via Irradiation of Natural Chromium Targets up to 20 MeV // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 147. № 5. P. 165–170.
5. Хрущов М.М., Марченко Е.А., Левин И.С. и др. Структура и функциональные свойства покрытий, полученных с помощью мишеней на основе хрома и наноалмазов детонационного синтеза // Металлы. 2020. № 7. С. 85–95.
6. Loubiere S., Laurent Ch., Bonino J.P., Rousset A. Powders of Chromium and Chromium Carbides of Different Morphology and Narrow Size Distribution // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33. № 6. P. 935–944.
7. Лякишев, Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. М.: Элиз, 1999. 581 с.
8. Eggert H. Process for the Preparation of Finely Particulate Chromium Metal Powder Having a Low Oxygen Content: Пат. США № 4767454. Опубл. 30.08.1988.
9. Chen G.Z., Gordo E., Fray D.J. Direct Electrolytic Preparation of Chromium Powder // Metall. Materi. Trans. B. 2004. V. 35. № 4. P. 223–233.
10. Gordo E., Chen G.Z., Fray D.J. Toward Optimization of Electrolytic Reduction of Solid Chromium Oxide to Chromium Powder in Molten Chloride Salts // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. № 13. P. 2195–2208.
11. Weng W., Wang M., Gong X. Direct Electro-deposition of Metallic Chromium from K₂CrO₄ in the Equimolar CaCl₂–KCl Molten Salt and Its Reduction Mechanism // Electrochim. Acta. 2016. V. 212. № 9. P. 162–170.
12. Abdul-Razzaq W., Seehra M.S. Observation of Oxidation and Mechanical Strain in Cr Nanoparticles Produced by Ball-Milling // Phys. Status Solidi A. 2002. V. 193. № 1. P. 94–102.
[https://doi.org/10.1002/1521-396x\(200209\)193:1<94::aid-pssa94>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-396x(200209)193:1<94::aid-pssa94>3.0.co;2-s)
13. Shaban M., Hamdy H., Shahin F., Ryu S.-W. Fabrication of Ordered Cr Nanostructures by Self Agglomeration on Porous Anodic Alumina Membranes // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. № 8. P. 7145–7150.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4831>
14. Tilley R.D., Jefferson D.A. The Preparation of Chromium, Nickel and Chromium-Nickel Alloy Nanoparticles on Supports // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 12. P. 3809–3813.
<https://doi.org/10.1039/b204774h>
15. Chandra S., Kumar A. Spectral, Thermal and Morphological Studies of Chromium Nanoparticles // Spectrochim. Acta, Part A. 2013. V. 102. № 2. P. 250–255.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.003>
16. Zhang W.S., Brück E., Zhang Z. D. et al. Structure and Magnetic Properties of Cr Nanoparticles and Cr₂O₃ Nanoparticles // Phys. B. 2005. V. 388. № 1–4. P. 332–338.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.469>
17. Zhang K., Tenailleau C., Alphonse P., Chane-Ching, J.-Y. Realization of Aligned Three-Dimensional Single-Crystal Chromium Nanostructures by Thermal Evaporation // Spectrochim. Appl. Phys. A. 2010. V. 100. № 4. P. 1049–1055.
<https://doi.org/10.1007/s00339-010-5905-8>
18. Son S.U., Jang Y., Yoon K.Y. et al. Synthesis of Monodisperse Chromium Nanoparticles from the Thermolysis of a Fischer Carbene Complex // Chem. Commun. 2005. V. 1. P. 86–88.
<https://doi.org/10.1039/b411656a>
19. Ishibashi H., Nakahigashi K., Tsunoda Y. Neutron Diffraction Studies on Cr Fine Particles // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 33. P. L415–L418.
20. Tsunoda Y., Nakano H., Matsuo S. Antiferromagnetism of Cr Fine Particles // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 3. P. L29–L34.
21. Trenczek-Zajac A., Radecka M., Jasinski M. et al. Influence of Cr on Structural and Optical Properties of TiO₂/Cr Nanopowders Prepared by Flame Spray Synthesis // J. Power Sources. 2009. V. 194. № 1. P. 104–111.
22. Koda T., Mitani S., Mizuguchi M., Takanashi K. Spin Accumulation in Cr Nanoparticles in Single Electron Tunneling Regime // IEEE Trans. Magn. 2010. V. 46. № 6. P. 2060–2062.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2044870>
23. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Влияние химического состава прекурсора и условий восстановления на фазовый состав и свойства магнетермических порошков вольфрама // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 945–852.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16080108>
24. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на свойства магнетермических порошков молибдена // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1081–1086.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17100098>

25. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metalthermic Reduction of Refractory Metal Oxides: Патент США № 7678175. Оpubл. 16.03.2010.
26. Таблицы физических величин / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
27. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
28. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
29. *Колосов В.Н., Орлов В.М.* Электронно-опосредованные реакции при металлотермическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // Докл. РАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 447–450. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844447-450>
30. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.* Восстановление кислородных соединений металлов V и VI групп парама кальция // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43. <https://doi.org/10.1134/S0002337X20010066>

УДК 621.315.592621.318.1

СИНТЕЗ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Fe₃O₄

© 2021 г. Е. Б. Чубенко^{1, *}, А. В. Баглов¹, Ю. А. Федотова², В. Е. Борисенко^{1, 3}

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, Минск, 220006 Беларусь

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: eugene.chubenko@gmail.com

Поступила в редакцию 13.04.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 12.10.2020 г.

Обладающий фотокаталитическими и магнитными свойствами композитный материал, состоящий из графитоподобного нитрида углерода и оксида железа(II, III) ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$), синтезирован методом одностадийного термического разложения меламина в присутствии наночастиц Fe₃O₄. Показано, что при температурах синтеза 400–500°C ионы Fe²⁺ не подвергаются окислению и частицы Fe₃O₄ сохраняют свою кристаллическую структуру и ферромагнитные свойства, но при этом также образуется кристаллический $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Максимум интенсивности полос фотолуминесценции композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ сдвигается в область меньших энергий по сравнению с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ без частиц Fe₃O₄, полученным при тех же условиях синтеза, что связано с уменьшением ширины запрещенной зоны материала, образованной системой, состоящей из π -связей C–N с sp^2 -гибридизацией. Магнитные свойства частиц композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ позволяют легко извлекать его из объема жидкости после проведения фотокаталитической реакции для повторного использования.

Ключевые слова: графитоподобный нитрида углерода, оксид железа(II, III), наночастицы, рентгеновская дифрактометрия, фотолуминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X21020056

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются различные материалы для изготовления эффективных фотокаталитических покрытий, которые могут использоваться в системах очистки воды от органических загрязнений и генерации водородного топлива [1]. Среди них можно выделить графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) – полимерный органический полупроводник, обладающий высокой температурной стабильностью вплоть до 600–650°C, химической стойкостью в кислотной и щелочной средах, выраженными фотокаталитическими и фотолуминесцентными свойствами [2, 3]. Оптическая ширина запрещенной зоны $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.70–2.88 эВ при 300 К) обуславливает его достаточно высокую фотокаталитическую активность при освещении солнечным светом [2, 3]. Уникальное сочетание физических и оптических свойств обеспечивает возможность использования $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в светоизлучающих приборах, химических и биоло-

гических сенсорах, устройствах отображения информации [2].

Обычно $g\text{-C}_3\text{N}_4$ получают путем пиролитического разложения различных азотсодержащих органических веществ – меламина, тиомочевины, мочевины, цианамида и дицианамида – с последующей термической конденсацией и полимеризацией [2–4]. Этот метод не позволяет получить полностью полимеризованный материал из-за постоянной потери углерода в процессе синтеза вследствие образования летучих углеродсодержащих соединений [5]. Однако именно дефекты на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ являются центрами протекания фотокаталитических реакций, улучшающими эффективность частично полимеризованного $g\text{-C}_3\text{N}_4$ по сравнению с материалом с идеальной кристаллической решеткой [6, 7]. Так как дефекты материала являются достаточно трудно контролируемым параметром, для модификации и улучшения свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ было создано и исследовано большое количество гетеросистем на его основе,

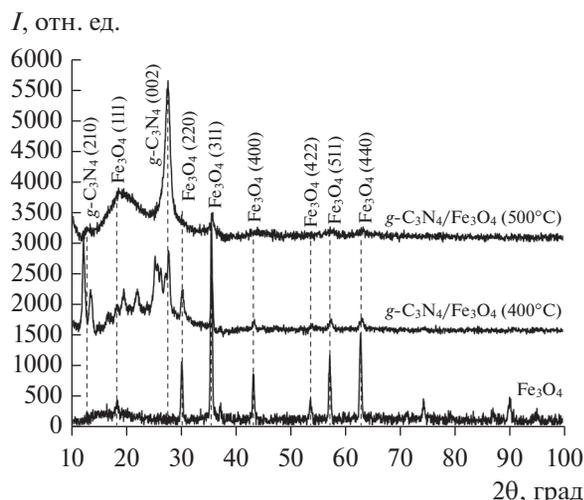


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композитного материала, полученного при различных температурах синтеза.

включающих различные металлы, полупроводники и органические соединения [2, 8].

Оксид железа(II, III) (Fe_3O_4) рассматривается как перспективный компонент для создания гетероструктур на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [9, 10]. Объединение ферромагнитного Fe_3O_4 с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ позволяет предотвратить агломерацию частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и увеличить эффективность фотокатализа за счет создания гетерогенной системы, состоящей из широкозонного органического полупроводника и узкозонного оксидного полупроводника (полуметалла). В настоящее время для создания таких систем обычно используется готовый измельченный до наноразмеров $g\text{-C}_3\text{N}_4$, на поверхности которого методом гидротермального синтеза выращиваются частицы Fe_3O_4 [9, 10]. Такой подход позволяет получить взвесь свободных наногетерочастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$, которые после проведения фотокаталитической реакции легко могут быть удалены из раствора магнитным полем [9, 10].

Целью нашей работы являлось исследование нового подхода к синтезу гетероструктур $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ альтернативным способом, состоящим в формировании $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на поверхности уже готовых наночастиц Fe_3O_4 при пиролизном разложении меламин при температуре 400–500°C в одностадийном процессе, что позволило получить “обратную” традиционной структуре материала с ядром из Fe_3O_4 , покрытым $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ осуществляли методом пиролизного разложения исходных реагентов с последующей поли-

меризацией продуктов в замкнутой атмосфере по методике, описанной в работах [11, 12]. В качестве исходных реагентов использовали меламин и порошок Fe_3O_4 (Sigma-Aldrich) с размером сферических частиц 50–100 нм. Перед проведением экспериментов меламин измельчали в агатовой ступке и смешивали с частицами Fe_3O_4 в массовом соотношении 1 : 1. Полученную смесь (2 г) в герметичном керамическом тигле объемом 20 мл помещали в муфельную печь для термообработки при 400–500°C в течение 30 мин. Скорость нагрева составляла 5°C/мин. Охлаждение тигля после проведения синтеза длилось до 12 ч.

Структуру и состав синтезированного материала исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.54179 \text{ \AA}$) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре Thermo Fisher ESCALAB 250Xi. Спектры фотолюминесценции были записаны с использованием измерительного комплекса на основе монохроматора-спектрографа Solar TII MS 7504i, оснащенного охлаждаемой элементом Пельтье цифровой камерой с ПЗС-матрицей Hamamatsu S7031-1006S. Для возбуждения фотолюминесценции использовали ксеноновую лампа мощностью 1 кВт. Монохроматические линии из широкого спектра лампы выделяли при помощи двойного монохроматора Solar TII DM 160. Длина волны возбуждающего света составляла 345 нм. Фотокаталитическую активность синтезированного материала оценивали по степени разложения модельного красителя Родамина Б по методике, описанной в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгеновских дифрактограммах синтезированного материала (рис. 1) присутствуют линии 111, 220, 422, 511 и 440 Fe_3O_4 , а также линии 210 и 002 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ со структурой на основе гептазиновых циклов. Имеются признаки присутствия и промежуточных продуктов реакции разложения меламин и полимеризации $g\text{-C}_3\text{N}_4$ – мелема и мелона [6, 14]. Линии, относящиеся к $g\text{-C}_3\text{N}_4$, становятся более выраженными с повышением температуры синтеза от 400 до 500°C. При этом они смещаются в область меньших углов рассеяния 2θ . Направление [002] соответствует межплоскостному расстоянию между листами нитрида углерода мономолекулярной толщины, состоящими из соединенных друг с другом гептазиновых циклов.

Рассчитанные по измеренным угловым значениям параметры кристаллической решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ равны $a = 3.21$ и 3.22 \AA для образцов, синтезированных при 400 и 500°C соответственно. Расстояние между стыкующимися друг с другом тройными ароматическими кольцами гептазиновых циклов в

пределах одного мономолекулярного слоя $g\text{-C}_3\text{N}_4$, определенное по положению рефлекса 210 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, составляет для тех же температур синтеза $c = 6.51$ и 6.83 \AA , а рассчитанный по этим данным средний размер кристаллитов – 125 и 70 нм.

Интенсивность линий Fe_3O_4 на рентгеновской дифрактограмме образца композита, полученного при температуре 500°C , уменьшается, но они все же остаются заметными. При этой температуре уже возможен процесс окисления ионов Fe^{2+} в составе частиц Fe_3O_4 до Fe^{3+} с образованием Fe_2O_3 , однако наличие линий Fe_3O_4 показывает, что он еще не происходит при тех условиях, в которых проводился синтез композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Изучение состава полученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало наличие в них азота (46.68 ат. %), углерода (45.58 ат. %), кислорода (6.72 ат. %) и железа (1.02 ат. %), соответствующих $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и Fe_3O_4 (рис. 2). Количественное соотношение атомов составляет $\text{C} : \text{N} = 0.98$, что больше стехиометрической величины, равной 0.75, и говорит об избытке углерода в материале. Атомарное соотношение кислорода и железа в пленке составляет $\text{Fe} : \text{O} = 0.15$. Сильное отклонение от стехиометрического состава по кислороду для оксида железа связано с возможностью захвата избыточного кислорода при образовании нитрида углерода в виде гидроксильных групп или с образованием связей $\text{C}-\text{O}$ [12]. Разложение на симметричные функции Гаусса нормированного участка спектра с полосой, соответствующей электронной оболочке углерода $\text{C } 1s$, показало наличие отдельных полос с энергией 284.47, 287.08 и 287.97 эВ (рис. 3а). Они обусловлены наличием двойных углеродных связей с sp^2 -гибридизацией $\text{C}=\text{C}$, кислородных $\text{C}-\text{O}$ и азотных $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ связей с sp^2 -гибридизацией [15].

Несимметричная единичная полоса, соответствующая связям азота $\text{N } 1s$, состоит из трех основных линий, которые относятся к углеродным связям $\text{C}-\text{N}=\text{C}$ (398.4 эВ), атомам азота в окружении трех атомов углерода $\text{N}-(\text{C})_3$ (400 эВ) и остаточным аминогруппам (401.2 эВ) (рис. 3б) [15]. Анализ линии кислорода $\text{O } 1s$ в полученных структурах показал наличие его связей с атомами железа (527.08 и 529.12 эВ) [16, 17], кислородных связей $\text{O}=\text{O}$ (530.26 эВ), групп $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ (531.83 эВ) и адсорбированного на поверхности кислорода или воды (534.6 эВ) [15] (рис. 3в).

В области энергий, соответствующей электронам на оболочках $\text{Fe } 2p$, присутствует группа линий, связанных с Fe(II) и Fe(III) [17]. Полоса $\text{Fe } 2p$ расщепляется на две полосы: $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, каждая из которых имеет сателлитную полосу. Полоса $2p_{3/2}$ может быть разложена на две компоненты, соответствующие уровням $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ и $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ с энергиями 710.22 и 711.72 эВ. Полоса $2p_{1/2}$ содержит две ком-

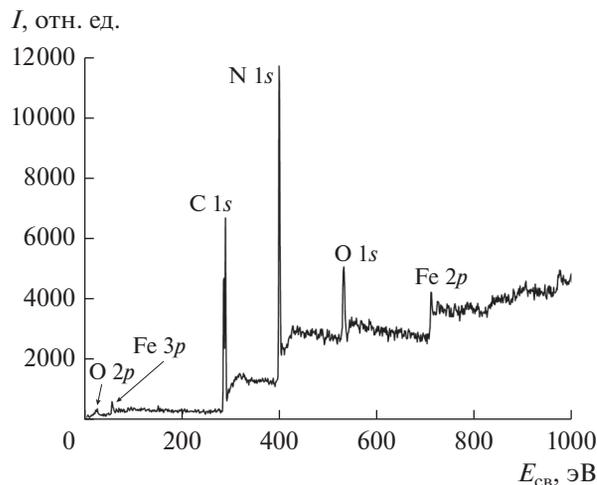


Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, синтезированного при 500°C .

поненты: $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ и $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ с энергиями 723.35 и 725.71 эВ. Соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, рассчитанное по полосе $2p_{3/2}$, составляет 0.4, что близко к значению, характерному для стехиометрического Fe_3O_4 . Соотношение $2p_{3/2} : 2p_{1/2}$ равно 2.05, что также соответствует величине для стехиометрического Fe_3O_4 , равной 2 [17].

Максимум спектра фотолюминесценции композитного материала, полученного при температуре 500°C , смещается в область меньших энергий относительно спектра, полученного при 400°C (рис. 4).

Максимум спектра фотолюминесценции образца $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, полученного при 400°C , расположен около 2.89 эВ (полоса I на рис. 4). Спектр фотолюминесценции образца, полученного при 500°C , разделяется на две выраженные полосы (II и III) с максимумами около 2.80 и 2.68 эВ, и его интенсивность снижается в 3 раза. При сравнении спектров фотолюминесценции композитных образцов со спектрами $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного при тех же температурах синтеза, видно, что спектры композитного материала смещены относительно спектра $g\text{-C}_3\text{N}_4$ на 0.04–0.05 эВ в область меньших энергий. При этом спектр чистого $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученного при температуре 500°C , не имеет отдельных выраженных полос в области максимума.

Установлено, что полученный композит обладает фотокаталитической активностью, сравнимой с чистым $g\text{-C}_3\text{N}_4$. После экспонирования под излучением в течение 2 ч наблюдали практически полное обесцвечивание суспензии, содержащей краситель Родамин Б. Обесцвечивание суспензии в темноте не зафиксировано. Наличие магнитных частиц в составе композита позволило увели-

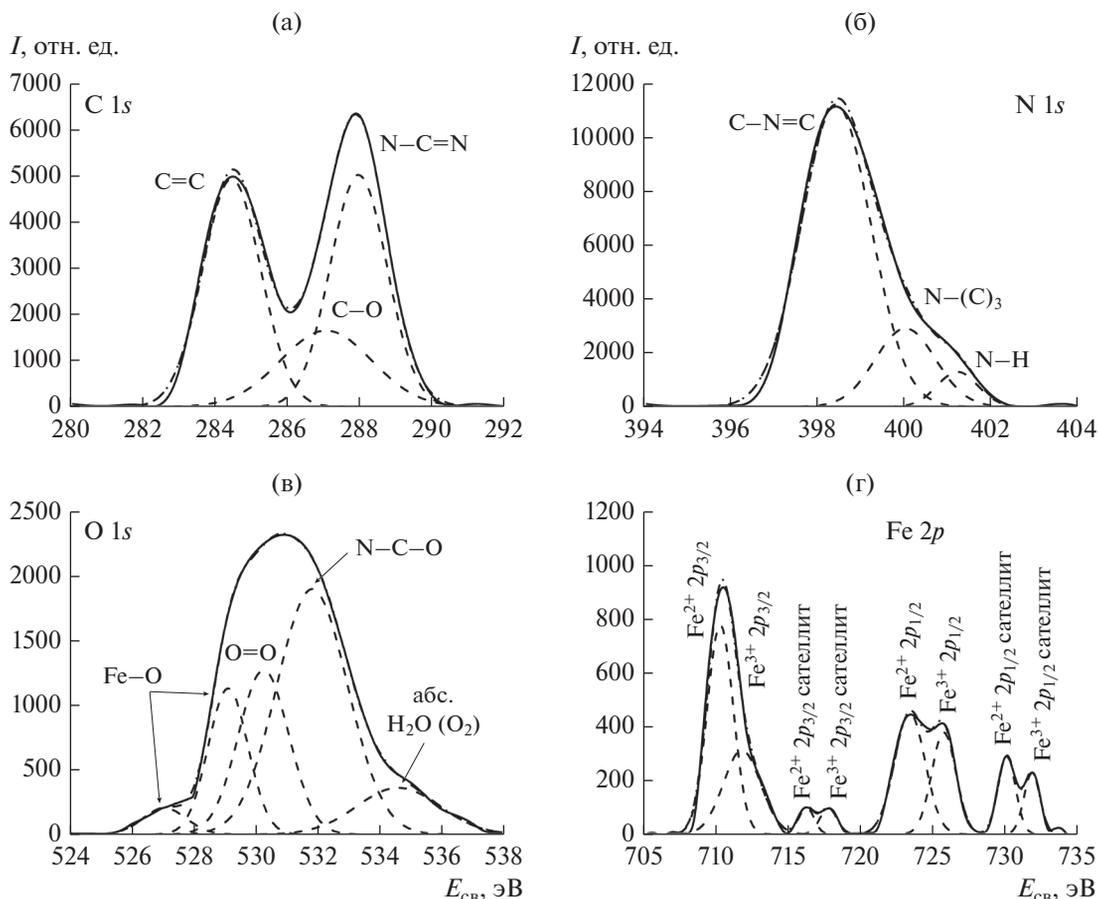


Рис. 3. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии композитного материала, синтезированного при 500°C.

чить скорость седиментации при помещении суспензии в постоянное магнитное поле, что позволяет эффективно извлекать фотокатализатор из уже очищенных растворов для повторного применения.

Данные рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что полученный композитный материал состоит из $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и кристаллического Fe_3O_4 . Однако при температуре синтеза 400°C в композите остается достаточно большое количество промежуточных продуктов реакции образования $g\text{-C}_3\text{N}_4$, рефлексы которых присутствуют на дифрактограммах, что говорит о неполной полимеризации продуктов, образовавшихся при разложении меламин. Параметры кристаллической решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($a_{400^\circ\text{C}} = 3.21 \text{ \AA}$ и $c_{400^\circ\text{C}} = 6.51 \text{ \AA}$) сильно отличаются от параметров полностью полимеризованного идеального $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($a = 3.40 \text{ \AA}$ и $c = 7.30 \text{ \AA}$ [5]), что также указывает на искажения кристаллической решетки материала, связанные с нарушением порядка расположения гептазиновых циклов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Набор линий на рентгеновских дифрактограммах, относящихся к соединениям железа, показывает наличие только кристаллического Fe_3O_4 , т.е. окисления ионов железа Fe^{2+} до Fe^{3+} при данной температуре не происходит. Максимум спектра фотолуминесценции композита, синтезированного при 400°C, расположен в области больших энергий в сравнении с максимумом для образца, синтезированного при 500°C, т.е. энергия излучательных переходов соответствует большей ширине запрещенной зоны. Это объясняется тем, что в $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с низкой степенью полимеризации валентная зона и зона проводимости образованы σ -связями C-N с sp^3 -гибридизацией и их возбужденными состояниями соответственно, образующими систему с большей шириной запрещенной зоны [18]. Основным типом излучательных переходов в композите $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ являются переходы с уровня возбужденных состояний σ -связей на уровни неподеленных электронных пар азота.

Сдвиг полосы люминесценции в область меньших энергий в образцах, синтезированных при 500°C, связан с большей степенью полимеризации

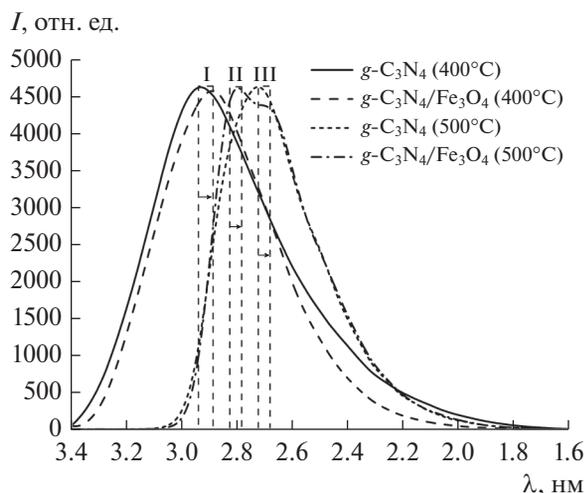


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и композитного материала, синтезированных при 400 и 500°C.

материала, в котором возрастает количество π -связей C–N с sp^2 -гибридизацией, образующих структуру, характеризующуюся меньшей шириной запрещенной зоны [18]. По данным рентгеновской дифрактометрии, при данной температуре синтеза параметры кристаллической решетки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ приближаются к параметрам полностью полимеризованного материала. Неполная полимеризация характерна для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и обусловлена т. н. кинетическим ограничением [9].

Фотоэлектронная спектроскопия показывает образование характерных для $g\text{-C}_3\text{N}_4$ связей углерода и азота [15], а также свидетельствует, что полученный композитный материал содержит избыточное количество кислорода, который частично связан с $g\text{-C}_3\text{N}_4$. То есть полученный $g\text{-C}_3\text{N}_4$ можно считать легированным кислородом. Соотношение количества ионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ в образце композитного материала, синтезированного при 500°C, остается близким к таковому для стехиометрического Fe_3O_4 , т.е. окисления железа с образованием Fe_2O_3 при данной температуре синтеза удалось избежать. Избыток углерода в полученных структурах образуется в результате разложения меламина и углеродсодержащих промежуточных продуктов реакции в процессе пиролиза и последующей термической полимеризации.

На спектрах фотолюминесценции материала, синтезированного при 500°C, выделяются две полосы, обусловленные переходами с возбужденных π -связей (полоса II на рис. 4) и уровней дефектов кристаллической решетки в запрещенной зоне (полоса III на рис. 4) на уровень неподеленных электронных пар атомов азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и исследован простой одностадийный способ получения композитного материала $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, который, обладая сравнимой с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ фотокаталитической активностью, может быть распределен в жидкой среде в виде порошка, а после использования благодаря ферромагнитным свойствам Fe_3O_4 легко извлечен из такой суспензии внешним магнитным полем.

Установлено, что при температуре синтеза 400°C наночастицы Fe_3O_4 практически не влияют на образование $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из меламина, используемого в качестве исходного реагента, хотя синтезированный материал содержит продукты его неполной полимеризации. При температуре синтеза 500°C полимеризация $g\text{-C}_3\text{N}_4$ носит более полный характер.

Заметного окисления ионов Fe^{2+} в Fe_3O_4 до Fe^{3+} в обоих случаях не происходит. Однако, судя по спектрам фотолюминесценции, при 500°C присутствие в исходных реагентах наночастиц Fe_3O_4 влияет на структуру дефектов в $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что актуально для управления спектральными характеристиками фото- и электролюминесцентных структур на основе композитов $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Представленные исследования проводились в рамках заданий ГПНИ Республики Беларусь “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии” 1.15 и 1.56.

Авторы благодарят профессора В.В. Углова (V.V. Uglov) за проведение рентгеноструктурного анализа образцов, профессора С.В. Суна (X.W. Sun) и доктора Н. Маруса (M. Marus) за анализ экспериментальных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В.Е. Борисенко благодарит Программу повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (“Improving of the Competitiveness” Program of the National Research Nuclear University МЕРPhI) за частичную финансовую поддержку выполненных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spasiano D., Marotta R., Malato S., Fernandez-Ibanez P., Di Somma I. Solar Photocatalysis: Materials, Reactors, Some Commercial, and Pre-industrialized Applications. A Comprehensive Approach // Appl. Catal., B. 2015. V. 170. P. 90–123.
2. Wang A., Wang C., Fu L., Wong-Ng W., Lan Y. Recent Advances of Graphitic Carbon Nitride-Based Structures and Applications in Catalyst, Sensing, Imaging, and LEDs // Nano-Micro Lett. 2017. V. 9. P. 47.
3. Wen J., Xie J., Chen X., Li X. A Review on $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Based Photocatalysts // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 391. P. 72–123.

4. Ong W.-J., Tan L.-L., Ng Y.H., Yong S.-T., Chai S.-P. Graphitic Carbon Nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability? // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7159–7329.
5. Fina F., Callear S.K., Carins G.M., Irvine J.T.S. Structural Investigation of Graphitic Carbon Nitride via XRD and Neutron Diffraction // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 2612–2618.
6. Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Müller J.-O., Schlögl R., Carlsson J.M. Graphitic Carbon Nitride Materials: Variation of Structure and Morphology and Their Use as Metal-Free Catalysts // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 4893–4908.
7. Wu W., Zhang J., Fan W., Li Z., Wang L., Li X., Wang Y., Wang R., Zheng J., Wu M., Zeng H. Remedying Defects in Carbon Nitride to Improve Both Photooxidation and H_2 Generation Efficiencies // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 3365–3371.
8. Sudhaik A., Raizada P., Shandilya P., Jeong D.-Y., Lim J.-H., Singh P. Review on Fabrication of Graphitic Carbon Nitride Based Efficient Nanocomposites for Photodegradation of Aqueous Phase Organic Pollutants // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 67. P. 28–51.
9. Jia X., Dai R., Sun Y., Song H., Wu X. One-Step Hydrothermal Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activities // *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* 2016. V. 27. P. 3791–3798.
10. Lima M.J., Sampaio M.J., Silva C.G., Silva A.M.T., Faria J.L. Magnetically Recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Composite for Photocatalytic Production of Benzaldehyde under UV-LED Radiation // *Catal. Today.* 2019. V. 328. P. 293–299.
11. Denisov N.M., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. Synthesis of Oxygen-Doped Graphitic Carbon Nitride from Thiourea // *Tech. Phys Lett.* 2019. V. 45. P. 108–110.
12. Chubenko E.B., Baglov A.V., Lisimova E.S., Borisenko V.E. Synthesis of Graphitic Carbon Nitride in Porous Silica Glass // *Int. J. Nanosci.* 2019. V. 18. P. 1940042.
13. Denisov N.M., Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Borisenko V.E. Photoluminescence of ZnO/C Nanocomposites Formed by the Sol-Gel Method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. P. 422–427.
14. Lotsch B.V., Schnick W. New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine // *Chem. – Eur. J.* 2007. V. 13. P. 4956–4969.
15. Kumar R., Barakat M.A., Alseroury F.A. Oxidized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Polyaniline Nanofiber Composite for the Selective Removal of Hexavalent Chromium // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 12850.
16. Geng Z., Lin Y., Yu X., Shen Q., Ma L., Li Z., Pan N., Wang X. Highly Efficient Dye Adsorption and Removal: a Functional Hybrid of Reduced Graphene Oxide– Fe_3O_4 Nanoparticles as an Easily Regenerative Adsorbent // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 3527–3535.
17. Wilson D., Langell M.A. XPS Analysis of Oleylamine/Oleic Acid Capped Fe_3O_4 Nanoparticles as a Function of Temperature // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 303. P. 6–13.
18. Jiang Y., Sun Z., Tang C., Zhou Y., Zeng L., Huang L. Enhancement of Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Porous Oxygen Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ with Nitrogen Defects Induced by Changing Electron Transition // *Appl. Catal., B.* 2019. V. 240. P. 30–38.

УДК 546.41.654.32

СИСТЕМА $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ © 2021 г. Н. Н. Бушуев^{1, *}, А. Н. Егорова¹, Г. С. Тюльбенджян¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 30.06.2020 г.

После доработки 05.10.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Методом твердофазных реакций исследовано взаимодействие $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ и CaSO_4 при температурах 600–800°C. С использованием термогравиметрии и рентгенофазового анализа построена фазовая диаграмма системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$. В данной системе не образуется промежуточных соединений и твердых растворов. Двойной сульфат $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ разлагается при температуре 970°C. Эндотермический эффект при температуре 900°C наблюдается во всем концентрационном интервале и относится к линии эвтектики. На ДТА-кривых исходных компонентов – $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ и CaSO_4 – этот эффект отсутствует. Максимальная величина указанного эффекта при 900°C отвечает эвтектике, содержащей 70 мол. % CaSO_4 .

Ключевые слова: сульфат кальция, моногидрат сульфата калия-лантана, термогравиметрия, рентгенография, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0002337X21020044

ВВЕДЕНИЕ

Безводный сульфат кальция CaSO_4 , а также его кристаллогидратные модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ находят широкое использование в производстве вяжущих и строительных материалов, а также в медицине. Фазовые диаграммы с участием сульфата кальция, например $\text{CaSO}_4\text{--SrSO}_4$ [1], позволили определить температурные и концентрационные интервалы синтеза материалов для замены суставов и костных тканей [2].

С другой стороны, сульфат кальция используется в качестве абсорбента редкоземельных элементов (РЗЭ) и Sr благодаря изоморфному ионообменному замещению ионов Ca^{2+} на Sr^{2+} или гетеровалентному замещению по схеме: $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$.

Известно, что в бинарных системах $\text{CaSO}_4\text{--NaLn}(\text{SO}_4)_2$, где Ln = La, Ce, Nd, существуют достаточно широкие области гомогенности на основе CaSO_4 [3–8]. Образование твердого раствора на основе сульфата кальция объясняется гетеровалентным замещением ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ и Ln^{3+} , имеющих очень близкие размеры радиусов – 1.02 Å. В литературе отсутствуют сведения о гетеровалентном замещении в структуре безводной модификации CaSO_4 с участием ионов калия по схеме: $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ln}^{3+}$.

Целью настоящей работы является исследование системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ в широких кон-

центрационном и температурном интервалах и построение ее фазовой диаграммы, а также определение возможности абсорбции РЗЭ в результате гетеровалентного замещения $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Ln}^{3+}$ и образования твердых растворов на основе CaSO_4 .

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ
ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных образцов использовали CaSO_4 квалификации “х. ч.” и предварительно синтезированный $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$. Двойной сульфат калия-лантана синтезирован из сульфатов K_2SO_4 (“х. ч.”) и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ (“х. ч.”) в результате твердофазного взаимодействия. Образцы тщательно смешивали и перетирали в агатовой ступке и далее подвергали отжигу при температуре 550°C в течение 30 ч с промежуточными перетираниями через каждые 5 ч с целью увеличения скорости твердофазных реакций и достижения состояния равновесия.

Рентгенографический анализ выполнен с использованием фокусирующей камеры-монокроматора G-670 (фирма HUBER, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, шаг измерения 0.005° 2θ) и программного комплекса WinXPow (version 2.20 2006 г.) фирмы STOE. Точность определения параметров элементарной ячейки составляла 0.002 Å. Однофазность полученного соединения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ была рентгенографически подтверждена. В табл. 1

Таблица 1. Рентгенографические характеристики $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$

$d, \text{Å}$	$I, \%$	hkl
8.500	9.60	0 1 0
7.025	18.32	1 0 0
5.569	66.89	1 1 0
5.437	10.07	0 0 1
5.253	33.93	$\bar{1}$ 1 0
4.642	30.02	0 $\bar{1}$ 1
4.516	14.62	0 1 1
4.340	21.20	$\bar{1}$ 0 1
4.246	10.09	0 2 0
3.822	20.45	1 1 1
3.783	21.48	1 $\bar{1}$ 1
3.730	5.14	1 2 0
3.501	54.21	2 0 0
3.395	19.60	0 $\bar{2}$ 1
3.302	100.00	0 2 1
3.130	53.83	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 1
3.022	8.04	1 2 1
2.984	45.33	1 $\bar{2}$ 1
2.946	35.65	$\bar{1}$ 2 1
2.916	1.45	2 0 1
2.865	1.00	$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1
2.785	5.80	2 2 0
2.748	53.38	$\bar{2}$ 1 1
2.731	17.12	2 $\bar{1}$ 1
2.718	46.47	0 0 2
2.612	4.18	0 $\bar{1}$ 2
2.565	14.30	0 1 2
2.541	10.84	0 $\bar{3}$ 1
2.514	15.29	$\bar{2}$ $\bar{2}$ 1
2.478	17.50	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2
2.440	24.98	2 2 1
2.412	2.60	$\bar{1}$ 1 2
2.368	5.03	2 $\bar{2}$ 1
2.360	3.87	$\bar{2}$ 2 1
2.344	1.86	1 $\bar{3}$ 1
2.320	15.48	0 $\bar{2}$ 2
2.306	5.64	$\bar{1}$ 3 1
2.266	9.49	2 3 0
2.236	3.37	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 2
2.169	13.67	1 $\bar{2}$ 2
2.160	13.90	1 2 2
2.139	21.35	$\bar{2}$ 3 0
2.128	21.72	2 0 2
2.065	56.57	$\bar{3}$ 1 1
2.054	12.50	2 $\bar{1}$ 2
1.9959	36.63	0 $\bar{4}$ 1
1.9821	15.61	$\bar{3}$ $\bar{2}$ 1

приведены рентгенографические характеристики синтезированного $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$. Параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 7.027(2) \text{ Å}$, $b = 8.498(2) \text{ Å}$, $c = 5.436(1) \text{ Å}$, $\alpha = 91.76(2)^\circ$, $\beta = 91.34(2)^\circ$, $\gamma = 86.57(2)^\circ$, $V = 322.8(2) \text{ Å}^3$.

Образцы CaSO_4 и синтезированного $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ с шагом 10 мол. % тщательно перетирали и подвергали отжигу при температуре 750–800°C в течение 30 ч с промежуточными перетираниями через каждые 10 ч с целью достижения состояния равновесия. Рентгенофазовый анализ образцов системы $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$, отожженных при температуре 800°C, не показал образования каких-либо промежуточных соединений или твердых растворов на основе CaSO_4 . Термогравиметрический анализ выполнен с использованием аппарата Netzsch STA 409 PC (скорость нагревания 10°C/мин).

В результате выполненных исследований впервые построена фазовая диаграмма $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ (рис. 1).

Двойной сульфат $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ разлагается при температуре 970°C с выделением оксидов SO_3 , La_2O_3 и K_2SO_4 . Эндотермические эффекты разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ при температуре 970°C в концентрационной области 100–50 мол. % $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ отмечены на линии его разложения (рис. 1). Сульфат кальция CaSO_4 плавится с разложением при температуре 1450°C и претерпевает полиморфное превращение при 1200°C. Эндотермический эффект при температуре 900°C наблюдается на кривых нагревания во всем концентрационном интервале и относится к линии эвтектики. На ДТА-кривых исходных образцов $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ и CaSO_4 эндотермический эффект при температуре 900°C отсутствует. Максимальная величина эндотермического эффекта эвтектики отвечает составу 70 мол. % CaSO_4 .

В результате разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ система превращается в многокомпонентную, поэтому ее нельзя рассматривать как бинарную выше температуры разложения $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – при 970°C. Разложение двойного сульфата $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ с выделением SO_3 и образованием La_2O_3 может носить достаточно сложный характер и в настоящей работе не рассматривается.

Образующийся оксид лантана способствует разложению CaSO_4 , особенно выше температуры полиморфного превращения сульфата кальция при 1200°C. Взаимодействие оксида лантана с сульфатом кальция носит сложный характер и может протекать через стадию образования метастабильного оксисульфата кальция $\text{CaO} \cdot \text{CaSO}_4$ переменного состава на основе твердого раствора высокотемпературной кубической модификации $\alpha\text{-CaSO}_4$ [3, 8].

Взаимодействие оксида кальция с оксидом лантана исследовано в работах [9, 10]. Установлено, что в результате высокотемпературной обработки CaO (при 1650°C) в присутствии La₂O₃ параметры кристаллической решетки CaO заметно возрастают в результате образования твердого раствора. Можно сделать вывод, что оксид лантана, взаимодействуя с сульфатом кальция при высоких температурах, может способствовать снижению температуры разложения CaSO₄ с образованием оксида кальция CaO. В результате последующего взаимодействия оксида кальция с оксидом лантана образуется твердый раствор CaO–La₂O₃. Влияние оксида лантана на разложение солей кальция может носить и другой характер. Например, в работе [11] установлено, что оксид лантана способствует снижению температуры разложения карбоната кальция CaCO₃ с 875 до 736°C, что имеет значение в технологии получения CaO.

В работе [3] установлено, что в системе NaLa(SO₄)₂–CaSO₄ образуются два промежуточных соединения составов 4 : 1 и 2 : 3 и широкая область (100–80 мол. % CaSO₄) твердых растворов на основе сульфата кальция. Тройной сульфат состава NaLa₄Ca(SO₄)₉ существует в узком температурном интервале: образуется при 800°C и разлагается в твердой фазе при 900°C. Тройной сульфат состава Na₂La₂Ca₃(SO₄)₇ более устойчив, разлагается при температуре 1125°C и имеет структуру, производную от структуры CaSO₄.

В результате выполненного исследования можно сделать вывод, что в системе KLa(SO₄)₂–CaSO₄ в отличие от системы NaLa(SO₄)₂–CaSO₄ не образуется никаких промежуточных соединений или твердых растворов на основе структуры безводной и нерастворимой модификации CaSO₄, что исключает возможность изоморфного включения лантана по схеме гетеровалентного замещения: 2Ca²⁺ → K⁺ + La³⁺.

В противоположность данному исследованию с участием ионов калия более ранние исследования с участием ионов натрия на примере безводных систем NaLn(SO₄)₂–CaSO₄ [3–8], а также аналогичных кристаллогидратных систем NaLn(SO₄)₂ · H₂O–CaSO₄ · 0.5H₂O (Ln = La, Ce, Nd) [7, 8, 12] свидетельствуют о наличии широких областей твердых растворов с включением РЗЭ в кристаллическую структуру как CaSO₄ · 0.5H₂O при низких температурах, так и CaSO₄ при высоких температурах (600–800°C).

Хорошо известно, что щелочные металлы, в том числе и калий, способствуют кристаллизации сульфата лантана на поверхности кристаллов CaSO₄ · 0.5H₂O. Природа этого явления еще недостаточно изучена. Однако можно с уверенностью предполагать, что использование дешевого абсорбента с участием чистого, не содержащего на-

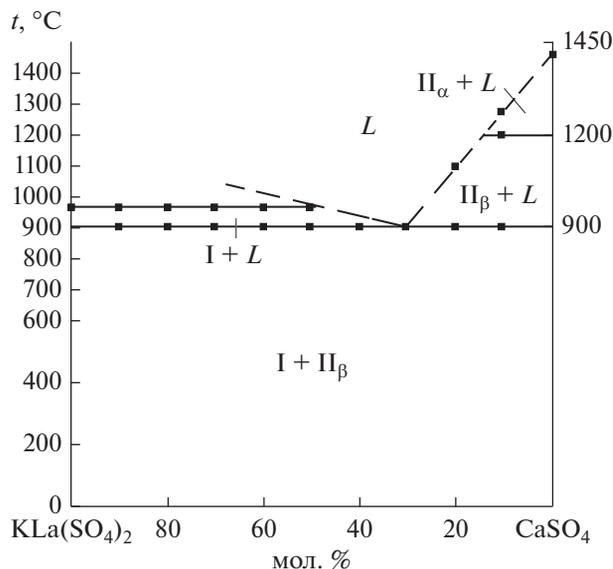


Рис. 1. Диаграмма состояния системы KLa(SO₄)₂–CaSO₄: I – KLn(SO₄)₂, II_β – β-CaSO₄, II_α – α-CaSO₄ (пунктир – линия ликвидуса).

трий, CaSO₄ · 0.5H₂O, и сульфата калия может привести к успешной абсорбции лантана и его десорбции после термической обработки при температуре 600–800°C.

Сульфат кальция CaSO₄ переходит в нерастворимую модификацию выше 600°C [13]. Двойной сульфат KLa(SO₄)₂, а также сульфат калия K₂SO₄ имеют существенно более высокую растворимость, чем безводный β-CaSO₄, что может способствовать отделению РЗЭ от нерастворимой β-модификации сульфата кальция.

Полученные результаты могут быть полезны как при разработке технологии извлечения РЗЭ с использованием дешевого абсорбента CaSO₄, так и при его переработке с получением строительного материала в виде сульфата, оксида или гидроксида кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушув Н.Н., Никонова Н.С., Мишенина Н.В. Система CaSO₄–SrSO₄ // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 2. С. 531–534.
2. Ying-Cen Chen, Pei-Yi Hsu, W. Tuan, Po-Liang Lai. From Phase Diagram to the Design of Strontium-Containing Carrier // J. Asian Ceram. Soc. Published online: 05 Jun 2020. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1774972>
3. Бушув Н.Н., Тавровская А.Я., Бабаев С.И., Егорова А.Н. Исследование системы NaLa(SO₄)₂–CaSO₄ // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 179–183.

4. Бушуев Н.Н., Ефремов О.Н., Тавровская А.Я. Система $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 743–746.
5. Бушуев Н.Н., Тавровская А.Я., Зайцев П.М. Система $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$ // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2420–2422.
6. Бушуев Н.Н., Галактионов С.С., Майер А.А. Исследование систем $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$, Ln – La, Ce, Nd // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 1. С. 167–171.
7. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 36 с.
8. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 31 с.
9. Zhang H., Zhao H., Chen J., Li J., Yu J., Nie J. Defect Study of MgO--CaO Material Doped with CeO_2 // Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 2013. P. 5. ID 673786.
10. Ghoneim N.M., Mandour M.A., Serry M.A. Sintering of Lime Doped with La_2O_3 and CeO_2 // Ceram. Int. 1989. V. 15. № 6. P. 357–362.
11. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 173–179.
12. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуре кристаллогидратов сульфата кальция // ЖПХ. 1988. Т. 61. № 10. С. 2153–2158.
13. Бушуев Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. Фазовые переходы при дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 10. С. 2469–2476.

УДК 546:824-732-541.145

АДСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМОМ

© 2021 г. М. Л. Беликов¹*, Т. А. Седнева¹, Э. П. Локшин¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 2ба, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: masim-bek@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 22.09.2020 г.

Принята к публикации 27.09.2020 г.

Синтезированы оксидные композиты на основе диоксида титана, модифицированного вольфрамом. Изучены особенности формирования этих композитов их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Показано, что модифицирование TiO_2 вольфрамом обеспечивает получение нанодispersных порошков (7.2–96.7 нм) со свободной удельной поверхностью от 6.4 до 215 $\text{м}^2/\text{г}$. Показано, что синтезированные композиты обладают значительно более высокой адсорбционной способностью и фотокаталитической активностью (ФКА) относительно немодифицированного TiO_2 схожего генезиса и промышленного диоксида титана P-25 фирмы Degussa. Образцы, содержащие анатаз с вольфрамом, внедренным в его кристаллическую решетку и не выделенным в отдельную фазу, демонстрируют максимальную ФКА. Установлена корреляционная зависимость между электропроводностью композитов и их ФКА.

Ключевые слова: синтез, диоксид титана, вольфрам, фотокаталитическая активность, видимый свет, фотокатализаторы

DOI: 10.31857/S0002337X21020020

ВВЕДЕНИЕ

Открытие фотокаталитического расщепления воды с помощью диоксида титана [1] активировало интерес к полупроводниковому фотокатализу. Особое внимание было обращено на диоксид титана, так как он обладает рядом существенных характеристик: химическая и биологическая устойчивость, устойчивость к фотокоррозии, нетоксичность, низкая стоимость, доступность.

Несмотря на все достоинства, приведенные выше, TiO_2 вследствие значительной ширины запрещенной зоны ($E_g = 3.2$ эВ) фотокаталитически активен лишь при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом, что существенно ограничивает его применение.

Расширение спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) в видимую и ближнюю инфракрасную области достигается модифицированием TiO_2 иновалентными примесями. Это приводит к образованию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне и как следствие — к уменьшению ее ширины.

Одним из перспективных модификаторов диоксида титана является вольфрам. Так, при модифицировании TiO_2 катионами W^{6+} в количестве

0.007 мол. % WO_3 (0.016 мас. % W) и нагреве до 500–900°C электропроводность продукта сильно возрастала [2]. Известно [3–5], что смеси нанопорошков TiO_2 с WO_3 , Fe_2O_3 , Cu_2O или Bi_2O_3 отличались повышенной ФКА по сравнению с образующими эти смеси оксидами.

Фотокатализатор (ФК) на основе $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ показал более высокую эффективность при разложении фенола, чем немодифицированный TiO_2 [6], при этом сообщается, что модифицирование приводит к замедлению рекомбинации между возбужденными парами электронов и дырок, способствующему высокой эффективности образования радикалов OH^\cdot на поверхности ФК. В работе [7] описан ФК на основе $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$, активный при облучении видимым светом, при этом максимальные значения ФКА при деструкции метиленового синего имеют материалы, содержащие 3% WO_3 . Материалы на основе TiO_2 , модифицированного различными количествами WO_3 , показали высокую степень ФКА при испытаниях в окислительной и восстановительной фотокаталитических реакциях на примере минерализации муравьиной кислоты и восстановления токсичного Cr(VI) [8].

В работе [9] получены наноразмерные частицы диоксида титана, содержащего до 10 мол. %

оксида вольфрама, показано, что наибольшей реакционной способностью при разложении водного раствора метиленового синего при облучении УФ-светом обладают образцы, содержащие 7.5 мол. % WO_3 .

Сообщается [10] о повышении ФКА диоксида титана, модифицированного вольфрамом, при облучении УФ-светом, некоторые образцы ($WO_3 \cdot H_2O/TiO_2$) фотоактивны при облучении видимым светом.

Ранее нами были синтезированы и исследованы образцы TiO_2 , модифицированного вольфрамом в широком интервале концентраций: 0.5–60 мас. % W [11–13], изучены их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства на примере деструкции ферроина [12, 13].

Цель настоящей работы – изучение фотокаталитических и адсорбционных свойств TiO_2 , модифицированного вольфрамом в широком диапазоне концентраций, на примере ферроина, метиленового синего и анилинового красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФКА-композиты синтезировали в процессе совместного щелочного гидролиза $TiCl_4$ и водорастворимой соли вольфрама по методике, приведенной в [11–13]. Термообработку проводили в температурном диапазоне 80–1150°C при скорости нагрева/охлаждения 15°C/мин и выдержке при заданной температуре в течение 60 мин. В результате формируются композиты из двух оксидов системы TiO_2 – WO_3 эвтектического типа [14]. При варьировании содержания модифицирующего металла в пределах 5–30 мас. % и условий термообработки на воздухе (80–1150°C) получены композиты, охарактеризованные методами химического анализа, РФА (ДРОН-3, излучение CuK_{α}), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ: FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1. 03). Избранные диапазоны модифицирования и термообработки обусловлены задачей получения композитов разных составов, в том числе и высоко модифицированных.

Адсорбционную способность и ФКА композитов оценивали фотоколориметрически (спектрофотометр СФ-56) по степени обесцвечивания растворов, содержащих по 50–100 мг/л красителей: ферроина ($C_{12}H_8N_2$)₃ · $FeSO_4$ (“ч. д. а.”), метиленового синего $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot H_2O$ (“ч. д. а.”) или анилинового (анилин) $C_{27}H_{34}N_2O_4S$ (“х. ч.”), в полной темноте или при облучении суспензий видимым светом ($\lambda > 400$ нм).

Для изучения ФКА и адсорбции навеску фотокатализатора массой 0.1 г помещали в стеклянную колбу емкостью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся на свету или в изоляции от освещения, выдерживали 2 ч при

встряхивании колбы с частотой 200 мин⁻¹ на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01.

После разделения суспензии центрифугированием определяли остаточную концентрацию красителя в полученном растворе. Применение фильтрации для отделения раствора оказалось невозможным из-за значительных потерь красителя на фильтровальной бумаге [13].

О величине адсорбции судили по количеству сорбированного фотокатализатором красителя, отнесенному к единице массы порошка:

$$A = [(C_0 - C_k)]V/m, \quad (1)$$

где A – адсорбция (мг/г), C_0 – исходная концентрация красителя в растворе (мг/л), C_k – конечная концентрация красителя в растворе (мг/л), V – объем раствора (л), m – масса навески исследуемого порошка (г).

Степень ФКА рассчитывали по формуле

$$E = [(C_0 - C_k)/C_0] \times 100\%, \quad (2)$$

где E – ФКА образца (%).

Активную электрическую проводимость (q) образцов измеряли по двухэлектродной схеме цифровым измерителем RLC E7-12 в ячейке зажимной конструкции при температуре 20°C на частоте 1 МГц. Образцы для измерения готовили в виде прессованных при давлении 2.5 т цилиндрических таблеток ($d = 1.21$ см, $h = 0.22$ – 0.38 см), на торцы которых наносили графитовые электроды натиранием мелкодисперсного порошка.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = h/(RS), \quad (3)$$

где σ – удельная электропроводность (См/см), h – высота таблетки (см), S – площадь контакта ($S = \pi r^2 = 1.1493$ см²), R – сопротивление таблетки.

Образцами сравнения служили: TiO_2 аналогичного с модифицированным вольфрамом TiO_2 генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa (P-25), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [15]. Маркировка образцов модифицированного TiO_2 , например 600-W-5, содержит данные о температуре термообработки – 600°C, модифицирующем металле – W и его содержании в композите – 5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование. РФА показывает, что в процессе гидролиза во всех случаях формируется осадок, сохраняющий рентгеноаморфность до 400–500°C. Влияние вольфрама сказывается на увеличении температуры начала кристаллизации анатаза от 300 у низко- до 600°C у высоко модифицированных образцов. Фазовый переход анатаз–рутил протекает постепенно, в широком интервале температур. Температура начала перехода зави-

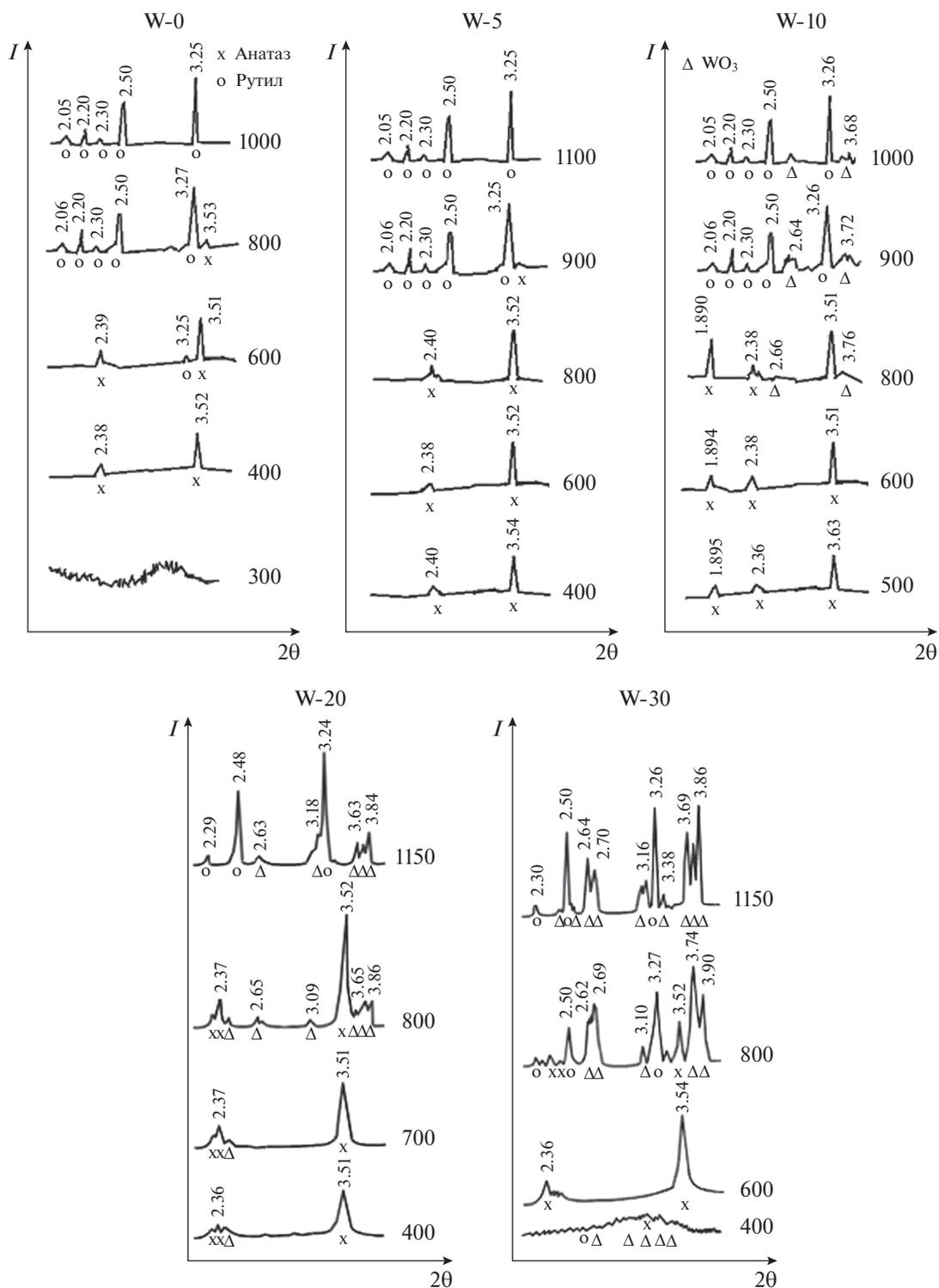


Рис. 1. Рентгенограммы W-легированного TiO₂ в зависимости от степени модифицирования и температуры термообработки (предел допускаемой аппаратурной погрешности измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения не более ±0.5%).

сит от степени модифицирования TiO₂. Так, с повышением содержания W от 0 до 20 мас. % температура перехода анатаза в рутил повышается с 600

до 900°C. При дальнейшем увеличении степени модифицирования температура начала образования рутила вновь снижается. У образцов, модифицирован-

Таблица 1. Фазовый состав и физико-химические свойства TiO_2 и W-модифицированных образцов диоксида титана

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	C, мас. %				РФА	$S, \text{m}^2/\text{г}$	$d, \text{нм}$
		TiO_2	Cl^-	NH_4^+	W^{6+}			
80-W-0	80	79.8	1.1	2.80	—	Ам.	270.0	8.54
300-W-0	300	—	—	—	—	Ам.	258.8	8.9
400-W-0	400	98.5	0.1	0.40	—	А	155.4	9.9
500-W-0	500	—	—	—	—	А	52.4	29.4
600-W-0	600	99.8	н/о	0.02	—	А	34.2	45.0
800-W-0	800	—	—	—	—	А, Р	2.9	484.3
80-W-5	80	75.0	—	3.60	4.0	Ам.	308.1	5.0
300-W-5	300	—	—	0.50	—	Ам.	206.2	7.5
400-W-5	400	93.7	н/о	0.20	5.0	А, Ам.	117.5	15.8
500-W-5	500	—	—	0.03	—	А	68.6	22.6
600-W-5	600	93.7	—	н/о	5.0	А	63.3	24.3
800-W-5	800	93.7	—	—	5.0	А, WO_3	17.9	69.0
80-W-10	80	—	—	4.00	8.7	Ам.	214.7	7.2
300-W-10	300	—	—	0.50	—	Ам.	162.2	14.2
400-W-10	400	88.1	н/о	0.20	9.2	Ам.	150.3	15.4
500-W-10	500	—	—	0.02	—	А, Ам.	69.8	22.0
600-W-10	600	87.7	—	н/о	9.7	А	60.4	25.5
800-W-10	800	87.9	—	—	9.6	А, WO_3	25.0	44.3
80-W-20	80	—	—	3.60	16.9	Ам.	297.6	7.8
300-W-20	300	—	—	0.40	17.4	Ам.	237.3	9.7
400-W-20	400	76.7	н/о	0.20	18.5	А	148.4	10.4
500-W-20	500	—	—	0.01	—	А	—	—
600-W-20	600	—	—	н/о	19.1	А	47.3	32.5
800-W-20	800	76.8	—	—	18.4	А, WO_3	15.8	51.1
80-W-30	80	—	—	3.30	—	Ам.	208.0	—
300-W-30	300	—	—	0.40	—	Ам.	—	—
400-W-30	400	65.4	н/о	0.20	27.4	Ам.	112.6	20.5
500-W-30	500	—	—	0.01	—	—	—	—
600-W-30	600	62.5	—	н/о	29.8	А, Ам.	60.2	30.7
800-W-30	800	62.7	—	—	29.6	А, Р, WO_3	6.4	96.7

Примечание. Ам. — аморфная фаза; А — анатаз, Р — рутил, н/о — не обнаружено, “—” — не определяли.

ных 10 и более мас. % W, по данным РФА, образование фазы WO_3 заметно уже при 800°C (рис. 1).

Авторы [16, 17] полагают, что W внедряется в структуру TiO_2 в широком диапазоне концентраций, образуя шпинели типа $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Подобные вольфраматы титана подвергаются дегидратации в температурном интервале от 25 до 340°C и остаются рентгеноаморфными до 600°C , что подтверждается в данной работе. Так, вне-

рение катиона W^{6+} в структуру TiO_2 с наращиванием степени модифицирования приводит к постепенному “разрыхлению” кристаллической решетки, проявляющемуся в уширении пиков на рентгенограммах и трансформации рентгенограмм TiO_2 в рентгенограммы, более характерные для WO_3 (рис. 1).

В некоторых температурных интервалах в синтезированных композитах наблюдается суще-

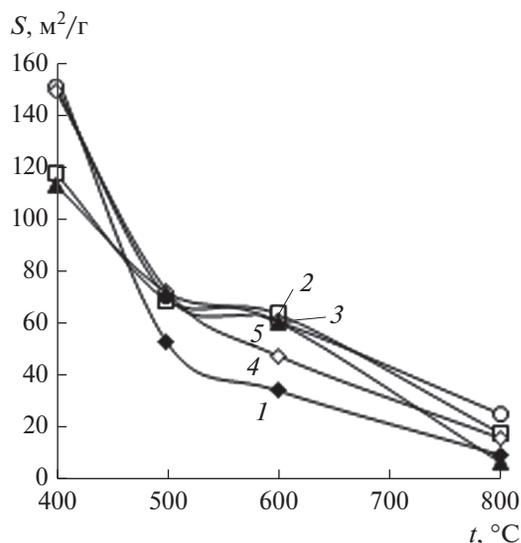


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности синтезированных композитов от температуры термообработки и степени модифицирования W : 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 мас. % (предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной площади поверхности $\pm 5\%$).

ствование трех кристаллических форм: анатаза, рутила и оксида вольфрама, который в свою очередь кристаллизуется в тетрагональной (3.73 \AA) или триклинной (3.84 \AA) сингонии.

Температурная трансформация из рентгеноаморфного состояния в анатаз и частично рутил сопровождается плавным сокращением удельной поверхности порошков (табл. 1, рис. 2). По мере завершения рутилизации порошков наблюдается возрастание размеров частиц, связанное с образованием более плотных кристаллитов рутила и с агломерацией.

Значения удельной поверхности всех модифицированных образцов остаются высокими во всем интервале температур термообработки, что должно благоприятно сказываться на их адсорбционной способности и ФКА.

Адсорбция и ФКА. Экспериментальные данные по адсорбции и ФКА различных красителей представлены в табл. 2 и на рис. 3–5.

Как видно из рис. 3, 4, для исследованных материалов наблюдается симбатная зависимость между величиной массы сорбированного красителя, отнесенной к единице массы ФК, и ФКА, что совпадает с результатами работ [18–20].

Данные по адсорбции и ФКА отражают совокупное влияние содержания модификатора, сочетания структурных компонентов и текстуры порошков, нелинейно зависящих от условий термообработки. Например, не всегда высокие значения адсорбции и ФКА определяются более развитой поверхностью образцов, прокаленных при

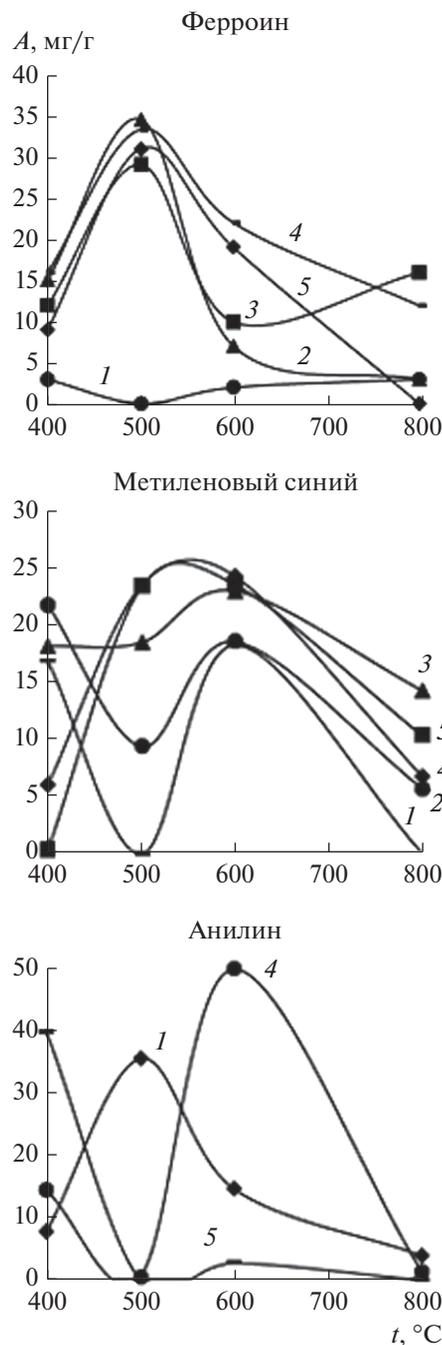


Рис. 3. Зависимости адсорбции красителя от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 мас. % (пределы допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при изменении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

температуре 500, по сравнению с 600 и даже 800°C (рис. 3, 4).

Все W -модифицированные образцы проявляют более высокую ФКА относительно немодифицированного TiO_2 идентичного генезиса и ком-

Таблица 2. Зависимость адсорбции (*A*) и ФКА (*E*) образцов TiO₂ от степени модифицирования *W*, температуры термообработки, удельной поверхности и фазового состава

Образец	<i>t</i> , °C	<i>S</i> , м ² /г	РФА	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %	<i>A</i> , мг/г	<i>E</i> , %
				ферроин (<i>C</i> = 100 мг/л)		метиленовый синий (<i>C</i> = 50 мг/л)		анилин (<i>C</i> = 100 мг/л)	
P-25	—	48	A, P	0	0.0	0.0	1.2	0.0	1.2
400-W-0	400	155	A	3	46.4	16.8	85.5	7.7	39.2
500-W-0	500	52.4	A	0	3.8	0.0	0.0	35.6	34.7
600-W-0	600	34	A	2	3.4	18.2	0.0	14.6	41.1
800-W-0	800	9.4	P	3	1.7	0.0	0.0	3.9	4.0
400-W-5	400	117	A, Ам.	12	58	21.7	85.3	—	—
500-W-5	500	68.6	A	29	14.1	9.4	36.1	0.0	—
600-W-5	600	63.3	A	10	29.1	18.5	86.8	30.7	—
800-W-5	800	17.9	A	16	6.2	5.7	30.8	—	—
400-W-10	400	150.3	Ам.	9	50.8	18.1	75.2	—	—
500-W-10	500	69.8	A	31	39.2	18.4	73.4	36.5	32.4
600-W-10	600	60.4	A	19	59.8	22.9	93.1	—	—
800-W-10	800	25.0	A, WO ₃	15	23.4	14.2	57.3	2.7	—
400-W-20	400	148.4	A	16	24.7	6.0	22.5	14.4	4.1
500-W-20	500	—	A	33	61.4	23.4	92.6	0.5	12.8
600-W-20	600	47.3	A	22	86.0	24.2	96.1	50.0	100.0
800-W-20	800	15.8	A, WO ₃	12	8.7	6.7	30.8	1.2	0.0
400-W-30	400	112.6	Ам.	15	2.2	0.4	0.7	40.0	76.9
500-W-30	500	—	Ам.	35	80.1	23.3	93.2	0.0	0.0
600-W-30	600	60.2	A, Ам.	7	64.4	23.5	95.9	2.7	3.9
800-W-30	800	6.4	A, P, WO ₃	3	14.4	10.3	43.3	0.0	0.0

мерческого фотокатализатора P-25 фирмы Degussa (табл. 2, рис. 3, 4). Наилучшие значения адсорбции и ФКА наблюдаются для образцов TiO₂, модифицированных вольфрамом в интервале 10–30 мас. %. В подавляющем ряде случаев максимальными значениями ФКА обладают порошки, прокаленные при температурах 500–600°C. При этих температурах формируется четкая кристаллическая фаза анатаза, модифицированная *W*, без обособления вольфрама в виде WO₃, с сохранением высокой удельной поверхности ($S = 47–70$ м²/г).

Снижение ФКА с ростом температуры выше 600°C связано со структурными изменениями, заключающимися в усиливающемся выходе из анатазной структуры WO₃, что сокращает электронные переходы в поверхностных слоях кристаллитов, снижая тем самым активность ФК.

Этому способствует также сопутствующее сокращение площади поверхности как фактора, снижающего адсорбционную емкость порошков и, как следствие, их ФКА.

ФКА исследованных материалов носит универсальный характер по отношению к различным органическим соединениям. Это открывает возможность их применения при организации фотокаталитической очистки воды от органических примесей разного состава.

Максимальные показатели адсорбции и ФКА продемонстрировал образец 600-W-20. На этом образце провели опыты по циклированию. После каждого цикла ФК отделяли фильтрованием, после чего в одном эксперименте его сушили при температуре 80°C, а в другом регенерировали прокаливанием при 600°C. Результаты по циклированию приведены на рис. 5.

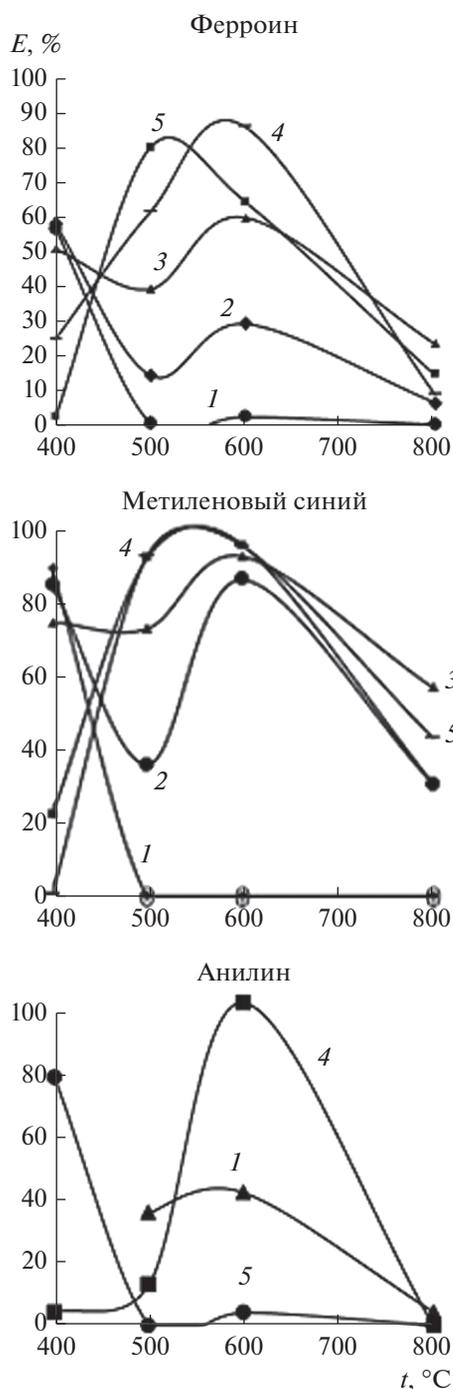


Рис. 4. Зависимости ФКА образцов от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30 мас. % на примере различных красителей (пределы допустимой абсолютной погрешности спектрофотометра при изменении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

Снижение ФКА от цикла к циклу связано с отравлением активных центров ФК продуктами разложения органических веществ, которые полностью могут разложиться за большее время или

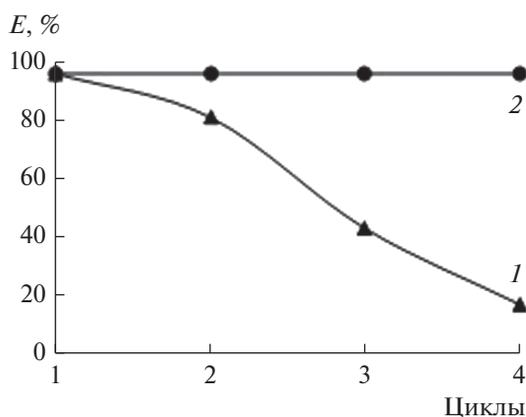


Рис. 5. Зависимости ФКА образца 600-W-20 от количества циклов на примере метиленового синего: 1 – порошок после каждого цикла сушили при температуре 80°C, 2 – порошок после каждого цикла регенерировали прокаливанием при температуре 600°C (пределы допустимой абсолютной погрешности спектрофотометра при изменении коэффициентов направленного пропускания $\pm 1\%$).

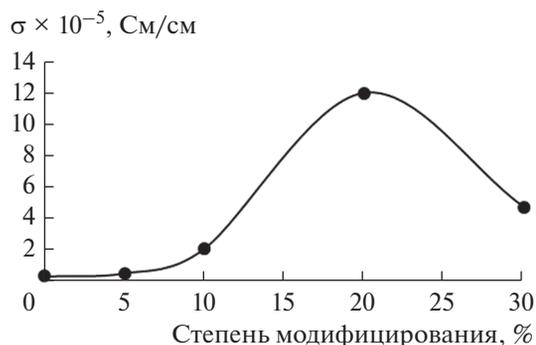


Рис. 6. Зависимость удельной проводимости образцов от степени модифицирования вольфрамом, температура термообработки всех образцов 600°C (пределы погрешности при измерении емкости и сопротивления не превышают $\pm 0.02\%$).

при термообработке порошка при температуре не менее 400°C. Поэтому высушенный при 80°C порошок постепенно теряет свою способность к деградации красителя и к 4-му циклу его ФКА составляет менее 20% в отличие от образца, регенерированного при температуре 600°C.

Электропроводность. Для образцов, прокаленных при температуре 600°C, была исследована электропроводность. В работе [21] приведен косвенный метод оценки электропроводности ряда материалов по их фотокаталитическим свойствам. Предположили, что найденные корреляции можно применять и с обратной зависимостью: по электропроводности материалов можно

судить об их ФКА. Данные по электропроводности порошков приведены на рис. 6.

Удельная проводимость TiO_2 растет по мере увеличения степени модифицирования и достигает максимума для образца 600-W-20 ($\sigma = 11.85 \times 10^{-5}$ См/см), что коррелирует с данными по адсорбции и ФКА исследуемых композитов. Таким образом, пригодность материалов к фотокатализу можно оценивать и по их удельной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы фотокаталитически активные оксидные композиты на основе TiO_2 , модифицированного W в диапазоне 5–30 мас. %, при термообработке при температурах от 400 до 800°C. Полученные продукты содержат диоксид титана (анатаз, рутил) и оксид вольфрама.

Исследованы физико-химические характеристики, адсорбционные и фотокаталитические свойства на примере различных красителей. Подтверждено, что существует симбатная зависимость между величиной массы адсорбированного из водного раствора органического вещества, отнесенной к единице массы ФК, и его ФКА.

Установлена сложная зависимость ФКА синтезированных материалов от состава и структуры. Максимальную ФКА, значительно превышающую ФКА TiO_2 аналогичного генезиса и промышленного TiO_2 фирмы Degussa (P-25), демонстрируют образцы, модифицированные 10–30 мас. % W и прокаленные при температуре 600°C. Наиболее универсальным ФК является образец 600-W-20.

На примере образца 600-W-20 показано, что его ФКА в цикле, в случае регенерации после каждого цикла, стабильна и держится на высоком уровне. Напротив, у нерегенерируемого образца ФКА падает от цикла к циклу. Это связано с отравлением активных центров ФК продуктами распада органических веществ, которые могут разложиться за большее время или при термообработке порошка при температуре не менее 400°C.

Найдена корреляционная зависимость ФКА образцов с их электропроводностью, отмечена возможность предварительной оценки пригодности исследуемых материалов для фотокатализа по их удельной проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujishima A., Honda K.* Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V. 238. P. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Ч. 1. 415 с.
3. *He T.* Comparison between the effects of TiO_2 Synthesized by Photoassisted and Conventional Sol-Gel Methods on the Photochromism of WO_3 Colloids // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 279. № 1. P. 117–123.
4. *Nishijima K., Ohno T.* Development of Visible Light Sensitive Titanium Dioxide Loaded with Fe_2O_3 Nanoparticles and Evaluation of Their Photocatalytic Activities // *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* 2007. V. 44. № 9. P. 664–672. <https://doi.org/10.4164/sptj.44.664>
5. *Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V.* $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ and CdS/TiO_2 Heterojunctions as an Available Configuration for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant // *Catal. Today*. 2005. V. 101. № 3–4. P. 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.038>
6. *Piszcz M., Tryba B., Grzmił B., Morawski A.W.* Photocatalytic Removal of Phenol under UV Irradiation on $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ Prepared by Sol-Gel Method // *Catal. Lett.* 2009. V. 128. P. 190–196. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9730-z>
7. *Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K.* Photocatalytic Activity of $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ under Visible Light Irradiation // *J. Photochem. Photobiology A: Chem.* 2001. V. 141. P. 209–217. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00446-4)
8. *Dozji M.V., Marzorati S., Longhi M., Coduri M., Artigliac L., Selli E.* Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ Mixed Oxides in Relation to Electron Transfer Efficiency // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2016. V. 186. P. 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.004>
9. *Пячин С.А., Карпович Н.Ф., Зайцев А.В. и др.* Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10 (часть 2). С. 261–266.
10. *Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А., Гаршев А.В.* Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 , модифицированного CuO и WO_3 // *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 27–34.
11. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т.* Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана: Патент 2435733 России. Заявл. 20.07.10. Опубл. 10.12.2011. Бюл. 34.
12. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т., Беликов М.Л.* Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // *Докл. Академии наук*. 2012. Т. 443. № 2. С. 195–197.
13. *Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л.* Адсорбция ферроина фотокаталитическими материалами на основе TiO_2 // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. № 5. С. 562–569.
14. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Под ред. Галахова Ф.Я.* Справочник. Л.: Наука, 1988. В. 5. Ч. 4. 348 с.

15. *Matthews R.W., McEvoy S.R.* Destruction of Phenol in Water with Sun, sand, and Photocatalysis // *Solar Energy*. 1992. V. 49. P. 507–513.
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(92\)90159-8](https://doi.org/10.1016/0038-092X(92)90159-8)
16. *Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г.* Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990. 224 с.
17. *Казенас К.Е., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 553 с.
18. *Ichimura Sh., Ebisu H., Nonami T., Kato K.* Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coated with Apatite // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*. 2005. V. 44. № 7. P. 5164–5170.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.5164>
19. *Yang Shi-ying, Chen You-yuan, Zheng Jian-guo, Cui Ying-jie.* Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Surface Fluorination in Degradation of Organic Cationic Compound // *J. Environ. Sci.* 2007. V. 19. № 1. P. 86–89.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60014-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60014-X)
20. *Халявка Т.А., Капинус Е.И., Викторова Т.И., Цыба Н.Н.* Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титан-цинковых композитов // *Теор. и эксп. химия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 223–227.
21. *Локишин Э.П., Седнева Т.А., Калинин В.Т.* Оценка электропроводности порошков наноразмерной крупности // *Докл. Академии наук*. 2012. Т. 442. № 5. С. 634–635.

УДК 544.478.02/54–31:546.655.4'831.4

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{--Al}_2\text{O}_3$ ЦИТРАТНЫМ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-МЕТОДОМ

© 2021 г. Л. В. Морозова*

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

*e-mail: morozova_l_v@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 20.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Цитратным золь–гель-методом в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{--Al}_2\text{O}_3$ получены высокодисперсные слабо агрегированные порошки-прекурсоры, площадь удельной поверхности которых составляет 350–360 м²/г. При термической обработке прекурсоров в интервале температур 700–1000°С синтезируются порошки на основе флюоритоподобного твердого раствора $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ с размером кристаллитов <30 нм. Установлено, что оксид алюминия замедляет процесс роста кристаллитов $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$. Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы текстурные характеристики порошков (1000°С): их удельная поверхность составляет в зависимости от состава 90 и 105 м²/г, удельный объем пор достигает 0.380 см³/г, распределение пор по размерам является мономодальным и лежит в интервале 2.5–10 нм. Изучено влияние термического “старения” при температуре 1000°С (50 ч) на структуру и дисперсность порошков. На основании экспериментальных результатов предложена технология синтеза нанокристаллических мезопористых порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{--Al}_2\text{O}_3$ для получения носителей активной фазы (Pt, Pd, Rh) в трехмаршрутных катализаторах.

Ключевые слова: золь–гель-синтез, твердые растворы на основе диоксида церия, нанокристаллические порошки, мезопоры, носитель катализатора

DOI: 10.31857/S0002337X21020093

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий в химической и нефтехимической отраслях промышленности тесно связано с использованием современных наноструктурированных катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью, термостабильностью, небольшим количеством благородных металлов (<0.12 мас. %). В настоящее время актуальны исследования по разработке и созданию катализаторов для двигателей внутреннего сгорания, чтобы защитить окружающую среду от токсичных выбросов автотранспорта. Для нейтрализации продуктов сгорания углеводородного топлива используют трехмаршрутные катализаторы, которые обеспечивают одновременную конверсию всех основных примесей, содержащихся в выхлопных газах автомобилей (остатки углеводородов, угарный газ (CO), оксиды азота (NO_x)), до экологически допустимых продуктов – диоксида углерода, воды и азота [1–3].

Основными активными компонентами в таких катализаторах являются высокодисперсные ме-

таллы платиновой группы (Pt, Pd, Rh), нанесенные на носители, содержащие диоксид церия [4, 5]. Использование CeO_2 в качестве базового компонента носителя катализаторов связано с уникальной способностью ионов церия действовать как кислородный буфер: накапливать кислород в кристаллической решетке диоксида церия, а также выделять его в результате превращения $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, сохраняя при этом стабильную F-структуру в которой облегчен перенос ионов O^{2-} [6, 7].

Следует отметить, что введение в CeO_2 изovalентного катиона Zr^{4+} увеличивает количество дефектов кристаллической решетки как на поверхности, так и в объеме, повышая подвижность кислорода и облегчая его диффузию в решетке твердого раствора $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, в результате чего происходит повышение каталитической активности [8]. Предотвратить структурную трансформацию в $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($F\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2 \rightarrow T\text{-Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$), возникающую при температурах выше 1000°С, можно путем введения в твердый раствор $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Таблица 1. Исходные реагенты для синтеза порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$

Исходный реагент	Квалификация реактива	ГОСТ
Азотнокислый церий $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	“ч. д. а.”	ТУ 6-09-4081-84
Азотнокислый цирконил $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	“ч. д. а.”	ТУ 6-09-1406-76
Азотнокислый алюминий $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	“х. ч.”	3757-75
Лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	“ч. д. а.”	908-2004
Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	“х. ч.”	10164-76

промотирующей добавки (например, Al_2O_3), которая будет создавать диффузионный барьер на границах кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, что позволит повысить удельную поверхность порошка и сдерживать рост частиц [9].

Материалы, используемые в качестве носителей катализаторов, должны отвечать следующим требованиям: дисперсность порошка в нанометровом диапазоне, площадь удельной поверхности $\sim 50\text{--}100\text{ м}^2/\text{г}$, наличие мезопор ($2\text{--}20\text{ нм}$), объем которых более $0.20\text{ см}^3/\text{г}$, мономодальное распределение пор по размерам, термическая стабильность. Совокупность данных параметров позволит осуществить равномерное распределение активной фазы как на поверхности, так и в порах носителя, что даст возможность избежать ее спекания и достигнуть высокой эффективности катализатора.

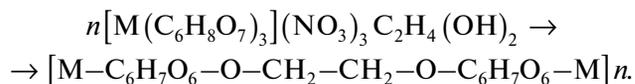
Важным этапом при создании трехмаршрутных катализаторов является разработка технологии синтеза материалов, используемых в качестве носителей активной фазы. Композиционные оксидные нанопорошки наиболее часто синтезируют методами “мягкой химии” – совместным осаждением гидроксидов и гидротермальным способом [10–12]. Следует отметить, что особого внимания также заслуживает цитратный метод (метод Печини) [13, 14], который дает возможность получать порошки оксидов металлов заданного состава с размером кристаллитов $10\text{--}30\text{ нм}$ при температурах $\leq 500^\circ\text{C}$ [15]. Преимуществами данного метода также является то, что его осуществление не требует сложной аппаратуры, а в качестве исходных материалов чаще всего используются доступные реактивы. Цитратный метод синтеза оксидных материалов обеспечивает равномерное распределение компонентов в растворе, что позволяет избежать разделения катионов на последующих стадиях процесса.

Целью работы являлось получение нанокристаллических порошков $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ цитратным золь–гель-методом, а также исследование их структуры и текстурных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошков-прекурсоров в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$. Базовым компонентом для синтеза порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ выбран состав 70 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}30\text{ мол. \% ZrO}_2$ ($\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$), при таком соотношении оксидов, согласно диаграмме фазовых соотношений [16], образуется однофазный твердый раствор на основе CeO_2 со структурой флюорита. Были приготовлены оксидные смеси с массовым соотношением $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равным $90 : 10$ (CZA-1) и $80 : 20$ (CZA-2). Количество оксида алюминия выбрано с учетом данных [17], что Al_2O_3 тормозит процесс роста кристаллитов флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония.

Синтез порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили методом Печини, для этого использовали химические реактивы, приведенные в табл. 1. Из азотнокислых солей церия, цирконила и алюминия были приготовлены водные растворы с концентрацией $\sim 0.2\text{ М}$. На первом этапе синтеза составляли реакцию смесь путем смешивания водных растворов нитратов в соответствии со стехиометрией (составы CZA-1 и CZA-2) с раствором 5%-ной лимонной кислоты (10 мл), в результате чего получали коллоидный раствор – золь, состоящий из металл-цитратных комплексов: $\text{M}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{M}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_3 \cdot (\text{NO}_3)_3$. Затем коллоидный раствор объединяли с этиленгликолем (3 мл) для того, чтобы гидроксильные группы $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ стабилизировали в растворе металл-цитратные комплексы [15]:



На втором этапе полученный золь медленно упаривали при 100°C (8 ч) в сушильном шкафу SNOL, при этом молекулы лимонной кислоты и этиленгликоля вступали в реакцию поликонденсации, которая приводила к образованию полимерного геля с включенными в него молекулами цитратов. Затем образовавшийся гелеобразный продукт подвергали обработке при температуре

~200°C (10 ч), в процессе нагрева происходило образование хелатных комплексов, имеющих свободные гидроксильные группы, за счет которых протекала реакция этерификации [18].

На третьем этапе синтеза гель нагревали при 300°C (0.5 ч), что способствовало удалению физически связанной воды и оксидов азота. При разложении геля образовывались первичные частицы простых оксидов, которые затем взаимодействовали между собой с образованием сложного оксидного порошка-прекурсора [13].

Методы исследования. Седиментационный анализ (лазерный анализатор Horiba LB-5502) применяли для оценки размера агрегатов частиц (D_a) синтезированных порошков-прекурсоров. Погрешность измерения D_a составляла 5–15 нм в зависимости от размеров агрегатов, что соответствует относительной погрешности 3–8%.

Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D8-Advance фирмы Bruker с монохроматическим CuK_α -излучением) использовали для определения структуры и фазового состава порошков. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 20° до 60° при комнатной температуре. Средний размер кристаллитов ($d_{\text{кр}}$) рассчитывали из уширения дифракционных максимумов по формуле Селякова–Шеррера [19]. Величина погрешности при расчете $d_{\text{кр}}$ составляет ± 1 –3 нм. Идентификация фаз осуществлялась с помощью международной базы данных ICDD-2006.

Микроструктуру порошков-прекурсоров изучали методом электронной микроскопии (электронный микроскоп ЭМ-125 с $U_{\text{уск}} = 75$ кВ). Перед съемкой порошки фиксировали на опорной сетке с помощью коллоидной пленки.

Термическую обработку порошков проводили в электрической печи фирмы Nabertherm в диапазоне 300–1200°C, точность определения температуры $\pm 10^\circ\text{C}$.

Текстурные характеристики порошков исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор сорбции газа Quantachrom NOVA 1200e), образцы перед измерениями дегазировали при 40°C в течение 5 ч. На основании полученных данных рассчитана удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов с использованием многоточечного метода БЭТ, относительная погрешность при измерении $S_{\text{уд}}$ не превышала 4%. Удельный объем пор определен по предельному заполнению ($p/p_0 = 0.99$), относительная погрешность составляла 6% [20]. Распределение пор по размерам рассчитывали на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН). Тип поровой структуры и форма пор син-

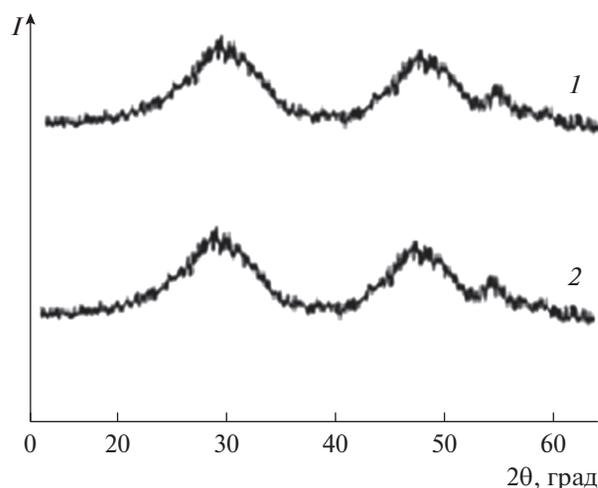


Рис. 1. Дифрактограммы порошков-прекурсоров после термообработки при 300°C: CZA-1 (1), CZA-2 (2).

тезированных нанопорошков определены путем анализа вида полученных для них изотерм адсорбции и из формы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно международной классификации ИЮПАК [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА показано, что порошки-прекурсоры CZA-1 и CZA-2 после термической обработки гелей при 300°C являются рентгеноаморфными (рис. 1), вероятно, данная температура является недостаточной для формирования кристаллической структуры. Синтезированные порошки-прекурсоры состояли из “рыхлых” агрегатов, образованных частицами обтекаемой формы без четких границ с размерами менее 10 нм (рис. 2).

С помощью седиментационного анализа установлено мономодальное распределение агрегатов по размерам, которое лежит в диапазоне 50–180 нм (рис. 3). Удельная поверхность синтезированных порошков-прекурсоров CZA-1 и CZA-2 составляет 350–360 м²/г.

Изотермический обжиг синтезированных порошков CZA-1 и CZA-2 при 500°C (1 ч), по результатам РФА, приводит к образованию фазы твердого раствора $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ с кубической структурой типа флюорита ($Fm3m$) (рис. 4). Наличие широких дифракционных максимумов свидетельствует о невысокой степени окристаллизованности частиц $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ при данной температуре, средний размер кристаллитов твердых растворов $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанный из уширения дифракционного максимума 111 ($2\theta = 28.7^\circ$), равен 5 нм.

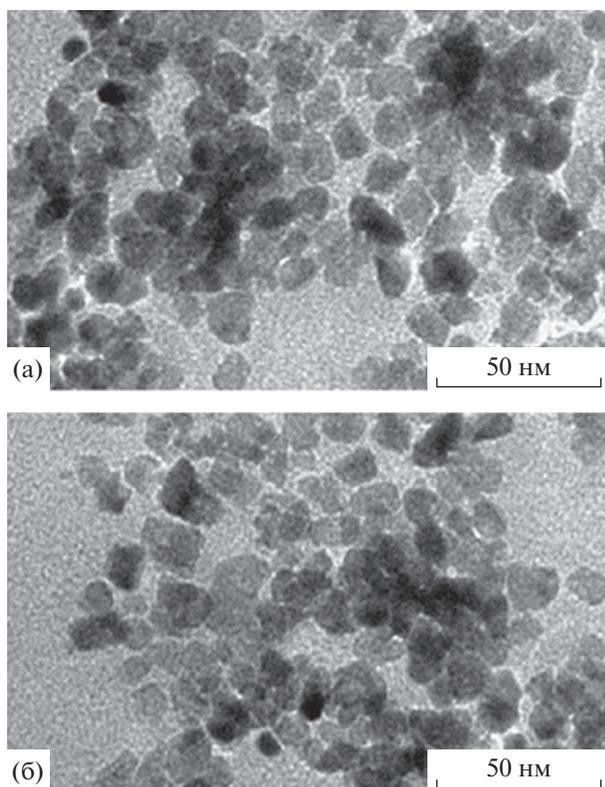


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, порошков-прекурсоров после термообработки при 300°C: CZA-1 (а), CZA-2 (б).

Для удаления углерода, возможно, оставшегося в порошках после синтеза, проводили обжиг при 700°C (1 ч) [22]. На дифрактограммах порошков CZA-1 и CZA-2 в этом случае (рис. 5а, 5в) идентифицируются только дифракционные максимумы, соответствующие кристаллической фазе $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ со структурой флюорита. Фаза оксида алюминия не регистрируется, это позволяет предположить, что в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит формирование неравновесных твердых растворов с переменной концентрацией ионов Al^{3+} в кристаллической решетке $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ [23]. Средний размер кристаллитов твердого раствора $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ в порошках CZA-1 и CZA-2 составляет 10 и 8 нм соответственно.

С использованием РФА установлено, что после термообработки при 1000°C структура порошка CZA-1 (рис. 5б) остается однофазной, т.е. оксид алюминия полностью растворяется в твердом растворе $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$. На дифрактограмме порошка CZA-2 регистрируются два небольших максимума, соответствующие фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5г), появление которой можно объяснить частичным распадом неравновесного твердого раствора в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ и выделением $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что, вероятно, связано с более высоким содержанием оксида алюминия в порошке CZA-2 по сравнению с порошком CZA-1.

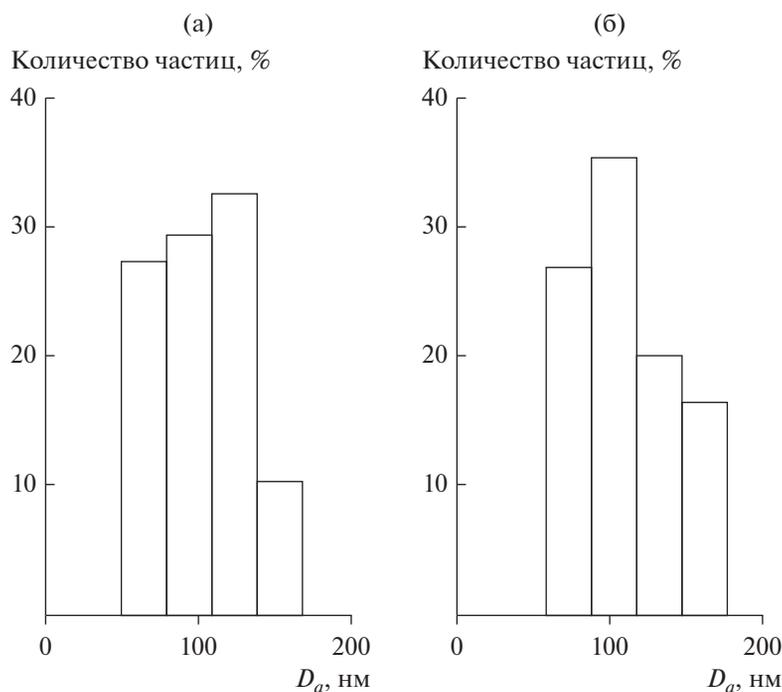


Рис. 3. Распределение частиц по размерам (D_a) в порошках-прекурсорах после термообработки при 300°C: CZA-1 (а), CZA-2 (б).

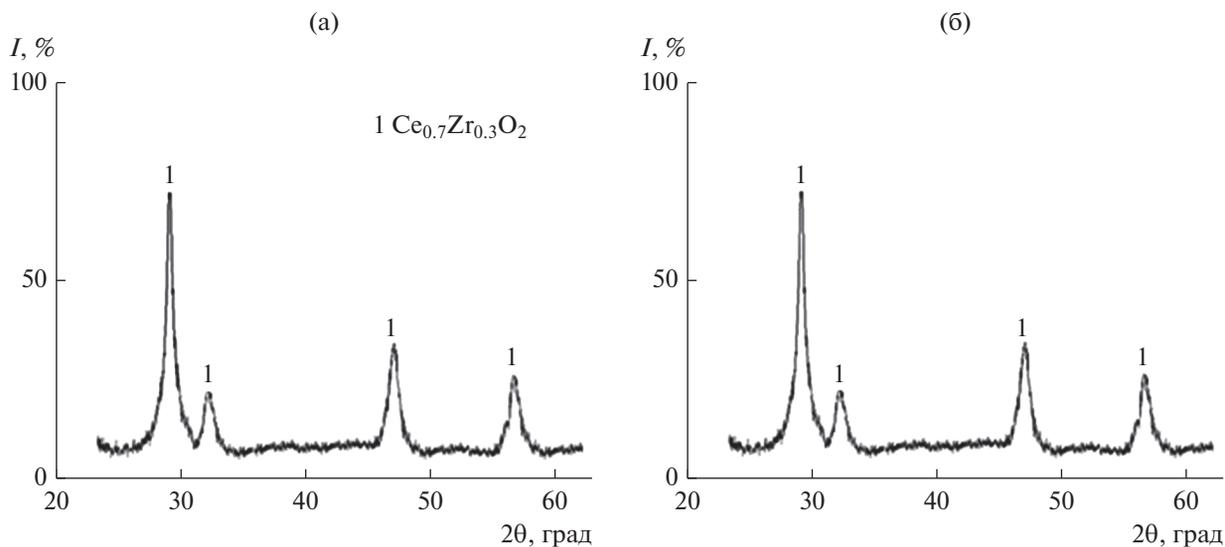


Рис. 4. Дифрактограммы порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ после термообработки при 500°C: CZA-1 (а), CZA-2 (б).

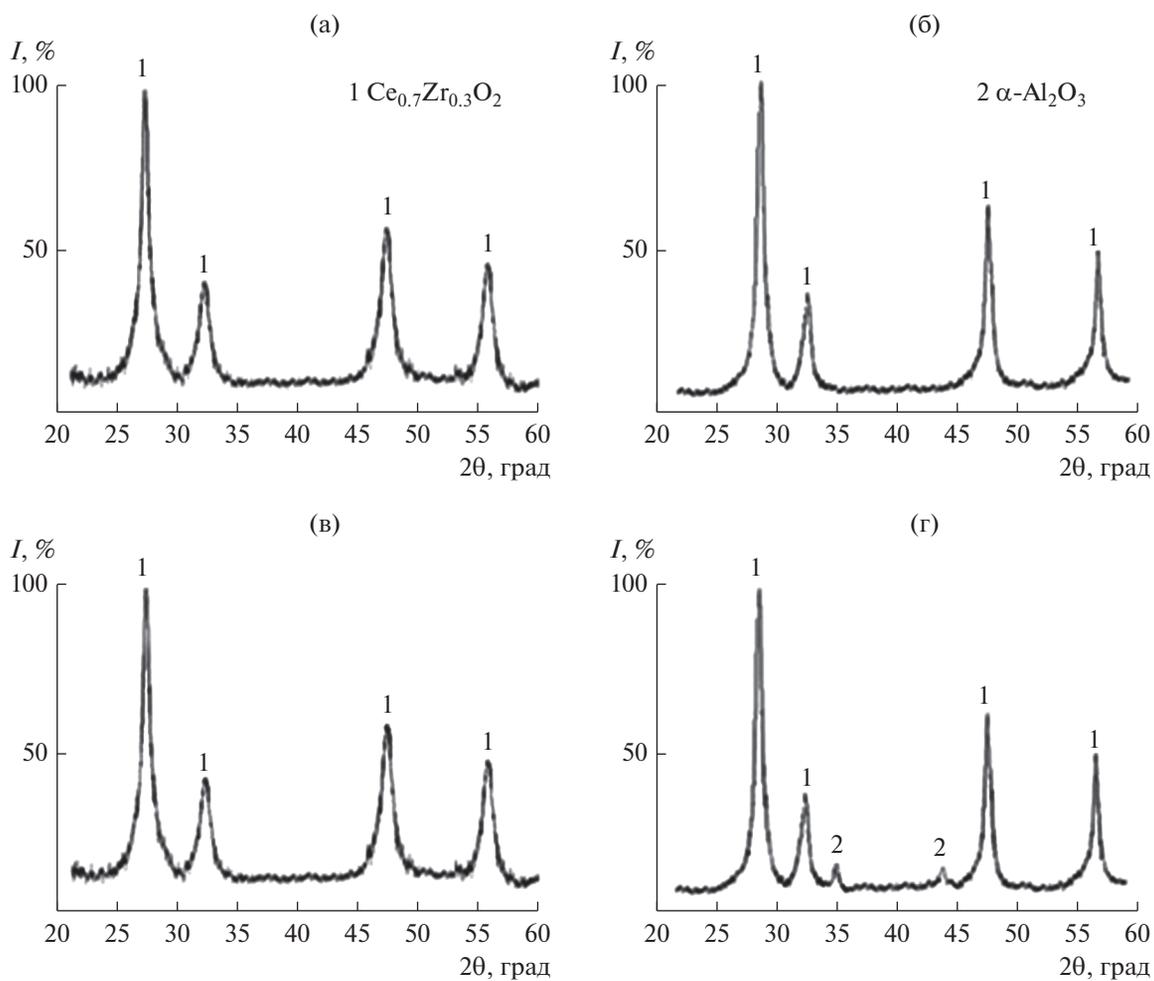


Рис. 5. Дифрактограммы порошков CZA-1 (а, в), CZA-2 (в, г) после термообработки при 700 (а, в) и 1000°C (б, г).

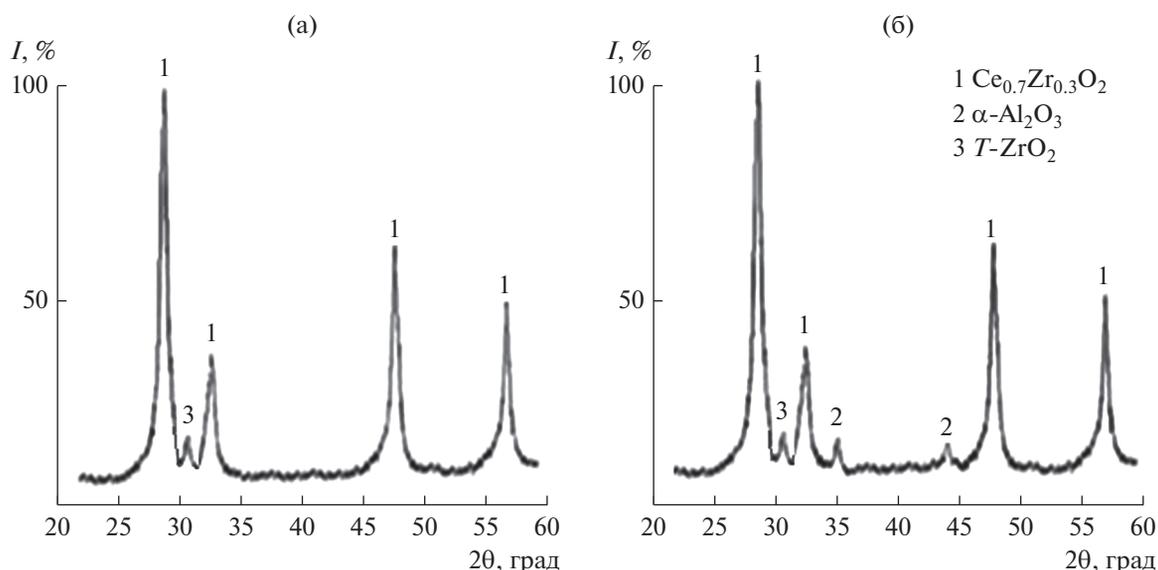


Рис. 6. Диффрактограммы порошков CZA-1 (а), CZA-2 (б) после термообработки при 1200°C.

Обжиг порошков в интервале температур 700–1000°C приводит к монотонному увеличению среднего размера кристаллитов до 28 и 23 нм (рис. 6). Выше 1000°C наблюдался более интенсивный рост $d_{кр}$, и при 1200°C размер кристаллитов достигал 55 нм для CZA-1 и 46 нм для CZA-2. На диффрактограммах порошков, обожженных при 1200°C, идентифицируется незначительное количество тетрагональной фазы стабилизированного диоксида циркония $T\text{-ZrO}_2$ (~5–7 мас. %) (рис. 6). В порошке CZA-2 рост кристаллитов твердого раствора $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ в интервале 700–1200°C происходил медленнее, чем в порошке CZA-1 (рис. 7), при

увеличении содержания Al_2O_3 до 30 мас. % наблюдалось нарушение однофазности синтезируемого продукта. Технологическая схема синтеза порошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 8.

Порошки CZA-1 и CZA-2 (1000°C) исследованы методом БЭТ, изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для порошков приведены на рис. 9. Сорбционный процесс сопровождался капиллярно-конденсационным гистерезисом, при этом для обоих порошков конденсация адсорбата начиналась при $p/p_0 \sim 0.45$. Форма изотерм, полученных для порошков CZA-1 и CZA-2, соответствует IV типу (по классификации ИЮПАК) – изотермы с четко выраженной капиллярной конденсацией, что характерно для мезопористых материалов с размером пор от 2 до 50 нм [21]. Профиль петли гистерезиса для порошка CZA-1 (рис. 9а) с практически симметричными кривыми адсорбции и десорбции совпадает с профилем гистерезиса для капиллярной конденсации и десорбции в открытых цилиндрических порах (тип H1 по ИЮПАК). Для изотермы адсорбции азота порошка CZA-2 (рис. 9б) характерна некоторая несимметричность по отношению к кривой десорбции, на кривой десорбции наблюдается небольшая волна с точкой перегиба при $p/p_0 \sim 0.80$, т.е. петля гистерезиса в данном случае занимает промежуточное положение между типами H1 и H3, что позволяет предполагать наличие в порошке CZA-2 не только цилиндрических, но и щелевидных пор. Эта особенность поровой структуры порошка CZA-2 связана с тем, что фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не полностью переходит в твердый рас-

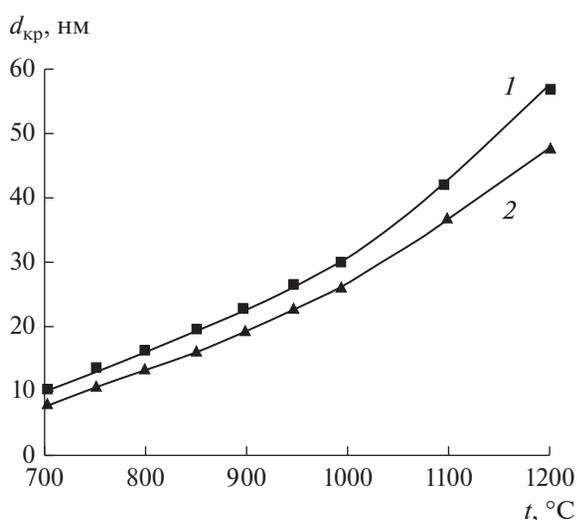


Рис. 7. Изменение среднего размера кристаллитов твердого раствора $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ в порошках CZA-1 (1) и CZA-2 (2) в интервале 700–1200°C.

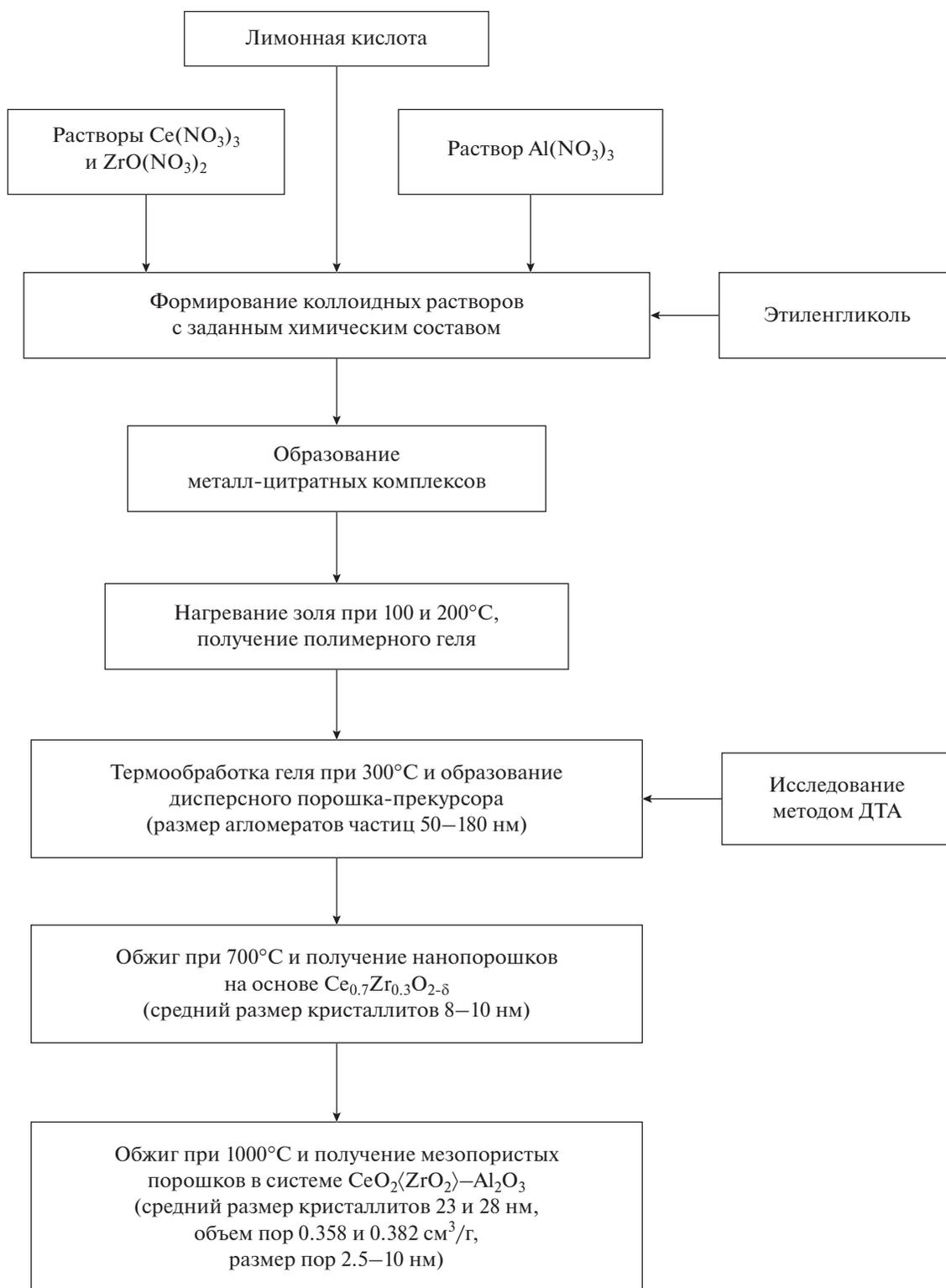


Рис. 8. Схема синтеза нанопорошков в системе $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$.

твор $\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ (рис. 5г), а поскольку частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют форму монокристаллических пластинок [24], то происходит образование некоторого количества щелевидных пор.

Следует отметить, что при одном и том же относительном давлении p/p_0 ширина петли гистерезиса для порошка CZA-2 несколько больше, чем для порошка CZA-1, т.е. порошком CZA-2

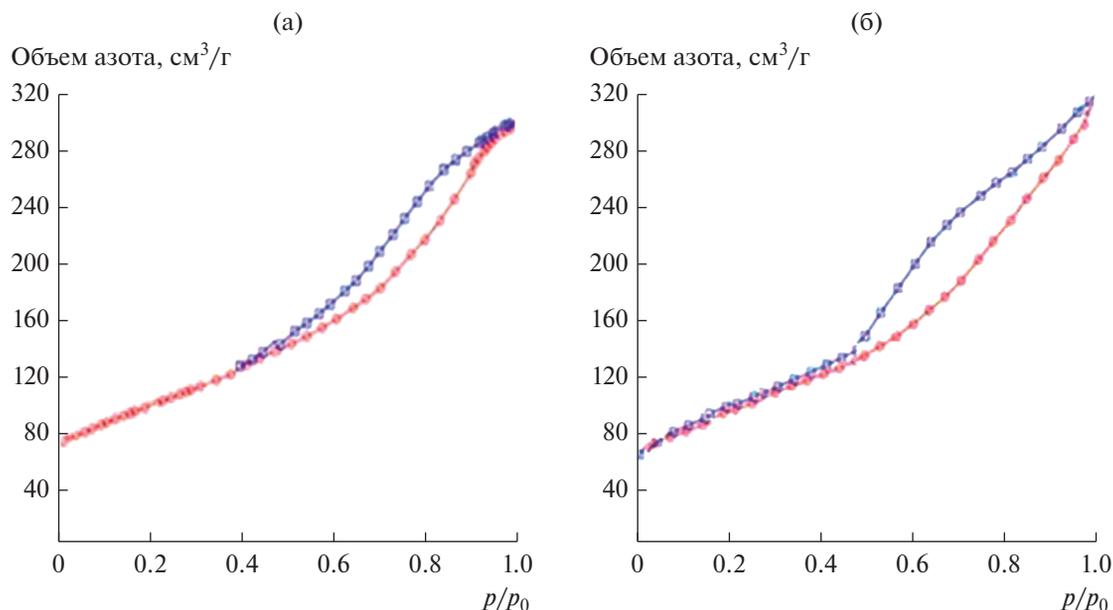


Рис. 9. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для порошков CZA-1 (а), CZA-2 (б) после термообработки при 1000°C.

поглощается большее количество адсорбата (N_2), что указывает на его более развитую поверхность. Данный факт коррелирует с расчетами удельной поверхности порошков (табл. 2), выполненными по предельному заполнению азотом ($p/p_0 = 0.99$) порового пространства порошков: для CZA-1 и CZA-2 92 и 105 m^2/g соответственно.

Пористая структура порошков CZA-1 и CZA-2 характеризуется мономодальным распределением пор по размерам с единственным узким максимумом в интервале 3–10 нм (рис. 10а) и в интервале 2.5–7.5 нм (рис. 10б). В табл. 2 приведены текстурные характеристики порошков в системе $SeO_2\langle ZrO_2 \rangle - Al_2O_3$, полученных при 1000°C (1 ч).

Актуальным свойством каталитической системы, используемой для трехмаршрутных катализаторов, является стабильность носителя катализатора при рабочей температуре, в связи с чем было исследовано влияние изотермического “старения” на кристаллическую структуру и дисперсность порошков CZA-1 и CZA-2. Термическую обработку порошков проводили при температуре 1000°C в течение 50 ч. В процессе обжига внешний вид и структура исследуемых порошков не изменились. Средний размер кристаллитов, по данным РФА, увеличился до 40–50 нм в зависимости от состава порошков (рис. 11), значения удельной поверхности уменьшились на 15–20%.

Таблица 2. Текстурные характеристики порошков в системе $SeO_2\langle ZrO_2 \rangle - Al_2O_3$ после термообработки при 1000°C (1 ч)

Порошок	CZA-1	CZA-2
Кристаллическая структура	<i>F</i>	<i>F</i> + следы $\alpha-Al_2O_3$
Средний размер кристаллитов $d_{кр}$, нм	28	23
Удельная поверхность $S_{уд}$, m^2/g	92	105
Удельный объем пор $V_{пор}$, cm^3/g	0.358	0.382
Средний диаметр пор $D_{пор}$, нм	6.5	4.5

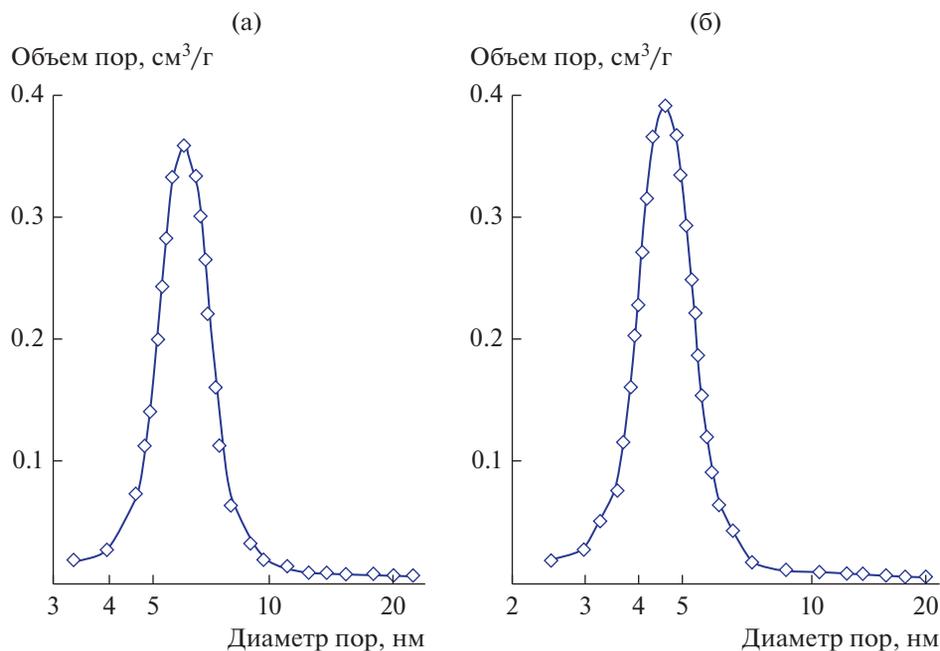


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам в порошках CZA-1 (а) и CZA-2 (б) после термообработки при 1000°С.

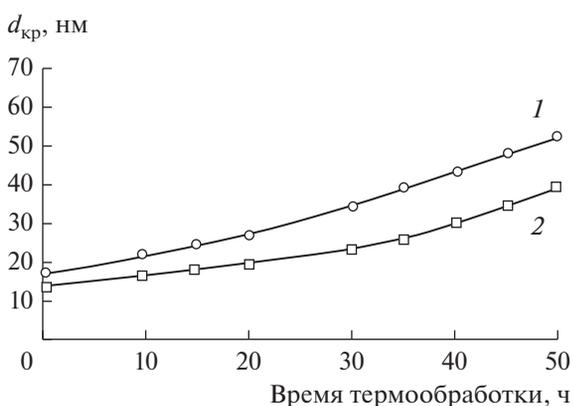


Рис. 11. Влияние продолжительности термообработки (1000°С) на средний размер кристаллитов порошков CZA-1 (1) и CZA-2 (2) твердого раствора $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ по данным РФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цитратным золь–гель-методом синтезированы порошки-прекурсоры в системе $CeO_2\langle ZrO_2 \rangle - Al_2O_3$ с распределением агрегированных частиц по размерам в интервале от 50 до 180 нм, термическая обработка которых при 700 и 1000°С привела к формированию порошков твердого раствора $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ с размером кристаллитов <30 нм. Установлено, что оксид алюминия замедляет рост кристаллитов твердого раствора $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$. Методом низкотемпературной адсорбции азота определено, что порошки CZA-1 и CZA-2, синте-

зированные при 1000°С, имеют удельную поверхность 92 и 105 м²/г, мезопористую структуру с мономодальным распределением пор, размер которых не превышает 10 нм, удельный объем пор в порошках составляет 0.358 и 0.382 см³/г.

Установлено, что изотермическое “старение” порошков в системе $CeO_2\langle ZrO_2 \rangle - Al_2O_3$ при температуре 1000°С (50 ч) не приводит к существенным изменениям их кристаллической структуры, при этом размер кристаллитов твердого раствора $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ сохраняется в нанометровом диапазоне (до 55 нм), что является важным фактором при прогнозировании продолжительности службы катализатора.

Экспериментальные результаты, представленные в работе, свидетельствуют о перспективности использования нанокристаллических мезопористых порошков в системе $CeO_2\langle ZrO_2 \rangle - Al_2O_3$ в качестве носителей активной фазы при создании трехмаршрутных катализаторов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органико-неорганических композиционных материалов и покрытий”, № государственной регистрации (ЦИТ и С): АААА–А19–119022290091–8.

Автор благодарит А.Е. Лапшина за проведение рентгенофазовых исследований и И.А. Дроздову за ис-

следование порошков-прекурсоров на электронном микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson J.A., Daley R.A., Christou S.Y., Efstathiou A.M.* Regeneration of Thermally Aged Pt-Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂-Al₂O₃ Model Three-Way Catalysts by Oxychlorination Treatments // *Appl. Catal., B: Envir.* 2006. V. 64. № 3–4. P. 189–200.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.007>
2. *Ozawa M., Okouchi T., Haneda M.* Three Way Catalytic Activity of Thermally Degenerated Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂-ZrO₂ Modified Al₂O₃ Model Catalysts // *Catal. Today.* 2015. V. 242. Part B. P. 329–337.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.013>
3. *Monte R.D., Fornasiero P., Kašpar J., Rumori P., Gubitoso G., Graziani M.* Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ as Advanced Materials for Three-Way Catalysts: Part I. Catalyst Characterisation, Thermal Stability and Catalytic Activity in the Reduction of NO by CO // *Appl. Catal., B: Envir.* 2000. V. 24. № 3–4. P. 157–167.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00102-2)
4. *Li J., Liu X., Zhan W.* Preparation of High Oxygen Storage Capacity and Thermally Stable Ceria-Zirconia Solid Solution // *Catal. Sci. Tech.* 2016. V. 6. P. 897–907.
<https://doi.org/10.1039/C5CY01571E>
5. *Priya N.S., Somayaji C., Kanagaraj S.* Optimization of Ce_{0.6}Zr_{0.4-x}Al_{1.3x}O₂ Solid Solution Based on Oxygen Storage Capacity // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16. № 2. P. 2214–2215.
<https://doi.org/10.1007/s11051-013-2214-0>
6. *Иванова А.И.* Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO₂ // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 6. С. 831–849.
7. *Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.* Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905.
8. *Monte R., Kaspar J., Bradshaw H., Norman C.* Rationale for the Development of Thermally Stable Nanostructured CeO₂-ZrO₂-Containing Mixed Oxides // *J. Rare Earths.* 2008. V. 26. № 2. P. 136–140.
9. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Копица Г.П., Федоров П.П., Pranzas K., Рунов В.В.* Особенности высокотемпературного роста наночастиц диоксида церия // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 11. С. 1767–1775.
10. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Шилова М.В.* Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 654–661. doi: 17060112
<https://doi.org/10.7868/S0002337X>
11. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е. М.: Наука–Физматлит, 2007. 416 с.
12. *Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В.* Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2010. Т. 1. № 1. С. 26–37.
13. *Pechini M.* Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using These to Forma Capacitor: US. Patent № 3330697.
14. *Tai L.W., Lessing P.A.* Modifide Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powders. Part II: Processing for Fine, Nonagglomerated Sr-doped Lanthanum Chromite Powders // *J. Mater. Res.* 1992. № 7. P. 511–519.
15. *Worayingyong A., Worayingyong A., Kangvansura P., Ausadasuk S., Praserthdam P.* The Effect of Preparation: Pechini and Schiff Base Methods, on Adsorbed Oxygen of LaCoO₃ Perovskite Oxidation Catalysts // *Colloids Surf., A.* 2008. V. 315. № 1–3. P. 217–225.
16. *Tani E., Yoshimura M., Somiy S.* Revised Phase Diagram of the System ZrO₂-CeO₂ below 1400°C // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. V.66. № 7. P. 506–510.
[doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x)
17. *Panova T.I., Arsent'ev M.Yu., Morozova L.V., Drozdova I.A.* Synthesis and Investigation of the Structure of Ceramic Nanopowders in the ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ System // *Glass Phys. Chem.* 2010. V. 36. № 4. P. 470–477.
18. *Моррисон П., Бойд Р.* Органическая химия. М.: Мир, 1974. 1132 с.
19. *Гусев А.И., Курлов А.С.* Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
20. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603–619.
21. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. N.Y.: Acad. Press, 1982.
22. *Симоненко Н.П., Сахаров К.А., Симоненко Е.П., Севастьянов Г.В., Кузнецов Н.Т.* Гликоль-цитратный синтез высокодисперсного цирконата лантана // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т.60. № 12. С. 1588–1595.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15120235>
23. *Королев П.В., Князев А.В., Гаврилов И.Р., Гаврилов М.Р., Королев А.В.* Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе ZrO₂(Y) и Al₂O₃ со вторым нерастворимым компонентом // *Физика твердого тела.* 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 252–257.
24. *Иванова А.С.* Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 4. С. 446–460.

УДК 544.774.2:546.824–31:546.98

МАЛОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ КСЕРОГЕЛЕЙ PdO/TiO₂ И Pd/TiO₂

© 2021 г. А. Б. Шишмаков¹, Ю. В. Микушина¹, *, О. В. Корякова¹

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 16.09.2020 г.

Принята к публикации 17.09.2020 г.

Разработана малостадийная методика синтеза ксерогелей PdO/TiO₂ и Pd/TiO₂ (0.1–2.0 мас. % Pd), включающая гидролиз раствора азотнокислого палладия в тетрабутокситане в атмосфере паров водного раствора уксусной кислоты, сушку и прокаливание материала при 800–870°C. Методами РФА и электронной микроскопии установлено, что в прокаленных при 800°C ксерогелях палладий содержится в виде частиц PdO с размером ≤3–5 нм. Дисперсный оксид палладия(II) покрывает поверхность кристаллитов рутила и заполняет поры между ними. Установлено, что размер частиц PdO во всем исследованном диапазоне концентраций Pd(NO₃)₂ одинаков. В материале, прокаленном при 870°C, палладий представлен частицами металла диаметром 55–420 нм. Установлено, что рост концентрации нитрата палладия в тетрабутокситане приводит к увеличению среднего размера частиц Pd.

Ключевые слова: ксерогель, диоксид титана, палладий

DOI: 10.31857/S0002337X21020123

ВВЕДЕНИЕ

Палладиевые катализаторы на оксидных носителях давно и успешно применяются в процессах органического синтеза [1–4] и в экологическом катализе [5–10].

Активность катализаторов в конкретной реакции зачастую зависит от того, в каком химическом состоянии находится палладий – металлическом или оксидном [11]. Так, в катализаторах нейтрализации выхлопных газов автомобилей скорость реакций окисления NO в NO₂ и дальнейшего превращения последнего в нитраты и нитриты в условиях окислительной среды [12]; восстановления NO₂ метаном в присутствии кислорода [13]; разложения оксидов азота на N₂ и O₂ [14, 15] значительно выше на металлическом палладию. Оксид палладия(II), согласно литературным данным, проявляет повышенную относительно металла активность в реакциях окисления углеводородов с более сложным, чем у метана, строением [15, 16]. В [10] отмечена высокая каталитическая активность PdO/TiO₂–SiO₂ в реакции фотокаталитического окисления CO. Следует отметить, что присутствие атомов палладия на поверхности носителей в двух валентных состояниях не оказывает влияния на каталитическую активность мате-

риала в реакциях гидрирования углеводородов, так как оксид палладия(II) быстро восстанавливается до металла благодаря взаимодействию с газообразным водородом из реакционной смеси [17].

Традиционный синтез Pd/M_xO_y-катализаторов осуществляется по следующей схеме: синтез носителя (M_xO_y), его пропитка прекурсором металла, восстановление металла и прокаливание (при необходимости) [6, 18, 19].

Пропитка является важной стадией процесса, во многом определяющей потребительские свойства палладийсодержащего материала. Известно несколько традиционных методов пропитки. Метод окунания, когда носитель погружают в пропиточный раствор и выдерживают некоторое время при перемешивании [19]. Недостаток метода – существенные потери дорогостоящего активного компонента. Метод орошения (опрыскивания) – носитель опрыскивают раствором соединения металла. В этом случае отсутствуют потери пропиточного раствора. Метод достаточно экономичен, безотточен, но имеются трудности с получением однородного катализатора. Метод пропитки носителя на “полное впитывание” (“по влагоемкости”) или с упариванием раствора [1, 3, 7]. Для пропитки используется небольшой избыток рас-

твора, который затем упаривается. Метод практически безотходен. Однако возможно неравномерное распределение активного компонента в носителе при возрастании концентрации раствора по мере упаривания [20]. В целом, “пропиточные” методы достаточно трудоемки и продолжительны.

Альтернативой может выступать предложенная в [21] технически простая методика нанесения палладия на оксидные носители, позволяющая в одну стадию при невысокой температуре за короткий промежуток времени получать материалы с мелкодисперсным металлом. Основная идея разработанного подхода заключалась в одновременном соосаждении оксида палладия(II) и оксидносителя из соответствующих растворов. Сходным образом в [22] осуществлен одностадийный синтез Pd/ZrO₂(TiO₂) с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях.

Ранее в [23] авторами была показана возможность синтеза ксерогеля Pd/TiO₂ по “беспропиточной” методике, включающей следующие стадии: гидролиз раствора азотнокислого палладия в тетрабутоксититане (ТБТ) в атмосфере паров водного раствора уксусной кислоты, сушку и прокаливание. В настоящем исследовании авторы продолжили изучение влияния условий синтеза на характеристики получаемого палладийсодержащего материала.

Цель работы заключалась в гидролизе ТБТ (в атмосфере паров CH₃COOH + H₂O) с предварительно растворенным в нем нитратом палладия, формировании ксерогеля Pd/TiO₂ и исследовании влияния концентрации Pd(NO₃)₂ в ТБТ и температуры прокаливания материала на состояние палладия в титан-оксидной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз ТБТ осуществляли в эксикаторе объемом 3000 см³ при температуре 20°C. Уксуснокислая атмосфера в эксикаторе обеспечивалась 10 мл 50%-ного водного раствора уксусной кислоты. ТБТ или его смесь с Pd(NO₃)₂ · 2H₂O равномерно наливали в чашки Петри слоем в 2 мм и помещали в эксикатор.

Для синтеза палладийсодержащих образцов 1–4 проводили растворение в 5 мл ТБТ (Sigma-Aldrich, titanium(IV)butoxide, reagent grade, 97%) навески Pd(NO₃)₂ · 2H₂O (Fluka Analytical, palladium(II) nitrate dihydrate) массой 0.003, 0.01, 0.03 и 0.06 г соответственно.

Образцы выдерживали в эксикаторе 1 сут, сушили на воздухе 1 сут и в сушильном шкафу 3 сут

при 90°C. Далее образцы загружали в кварцевый реактор, нагревали (скорость нагрева 10°C/мин) до: 400°C (образец 3(400)), 600°C (образец 3(600)), 800°C (образцы 1(800)–4(800)) и прокаливали в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч) в течение 1 ч при заданной температуре. Образцы 1(870)–4(870) прокаливали аналогичным образом в течение 2 ч при 870°C.

Содержание PdO в образцах 1(800)–4(800) составило: 0.1 (0.0014), 0.4 (0.0046), 1.2 (0.0138) и 2.3 мас. % (0.0276 г) соответственно. Содержание металлического палладия в образцах 1(870)–4(870) составило: 0.1 (0.0012), 0.34 (0.004), 1.0 (0.012) и 2.0 мас. % (0.024 г) соответственно. Содержание палладия в ксерогелях диоксида титана соответствует его количеству, введенному при синтезе.

Индивидуальный TiO₂ синтезировали аналогично (без добавления соли палладия). Прокаливание осуществляли при 400°C (образец TiO₂(400)), 600°C (образец TiO₂(600)) и 800°C (образец TiO₂(800)).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V (Япония) с вертикальным гониометром в интервале 2θ = 10°–75°, скоростью сканирования 1 град/мин. Использовали CuK_α-излучение (40 кВ, 30 мА, λ = 1.54184 Å). Для автоматического поиска применяли базу данных PDF-2.

Электронные фотографии ксерогелей были сняты на электронном микроскопе GSM-5900LV (Jeol, Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на ксерогелях осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботажа воздухом (скорость подачи 6.2 л/ч) при 50°C с точностью термостатирования ±0.2°C. Реакцию проводили в течение 60 мин при начальной концентрации H₂O₂ 0.33 моль/л и навеске образца 0.1 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После выдержки в эксикаторе в чашках (1–4) обнаружены прозрачные коричневые пленки, отслаивающиеся от дна и покрывающиеся сетью

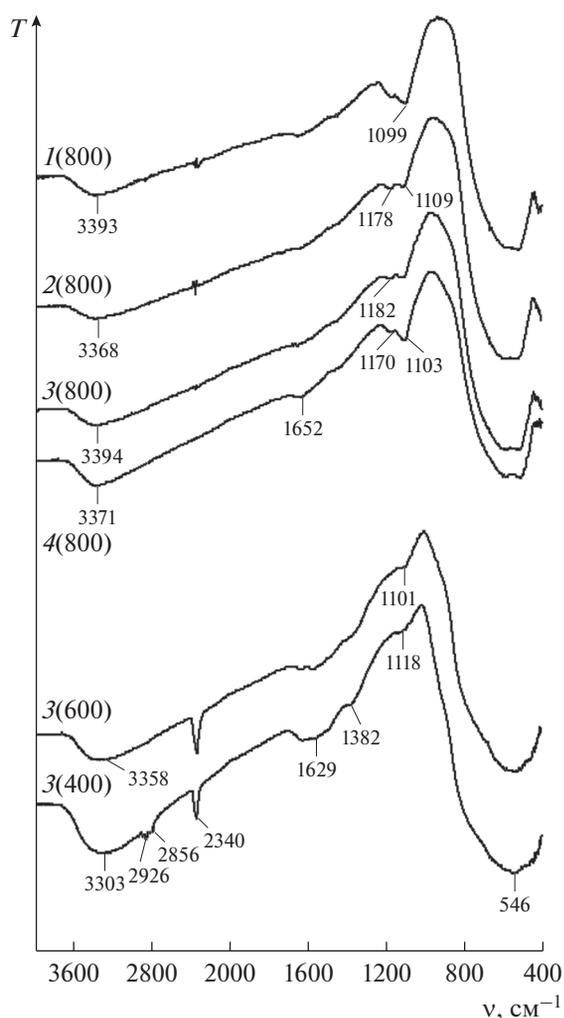


Рис. 1. ИК-спектры прокаленных при 400, 600 и 800°C палладийсодержащих ксерогелей.

трещин на воздухе. Прокаленные пленки 3(600) и 1(800)–4(800) теряли прозрачность и приобретали серую окраску с коричневым оттенком разной интенсивности. У образцов 1(870)–4(870) окраска была серебристой. Индивидуальные ксерогели TiO₂(600) и TiO₂(800) – бесцветные стекловидные. Окраска образцов 3(400) и TiO₂(400) – черная, что, очевидно, указывает на неполное выгорание карбонизированного органического вещества.

ИК-спектры (рис. 1) всех ксерогелей содержали интенсивную полосу поглощения 546 см⁻¹ – валентные колебания Ti–O-связей, широкое поглощение в области 3000–4000 см⁻¹ – валентные колебания гидроксильных групп и воды, полосу поглощения 1629–1652 см⁻¹ – деформационные колебания H₂O, полосу сложной формы с максимумом 1099–1118 см⁻¹ – колебания связи поверх-

ностный катион–кислород в диоксиде титана [24]. Кроме перечисленных, в спектрах образцов 3(400) и 3(600) присутствовала полоса поглощения с максимумом 2340 см⁻¹ – сорбированный углекислый газ. Его присутствие, очевидно, вызвано сгоранием карбонизированного органического вещества.

Прокаливание при 400°C не приводило к полному выжиганию органики, о чем свидетельствуют полосы поглощения 2926, 2856 см⁻¹ (валентные) и 1382 см⁻¹ (деформационные колебания групп CH₂– и –CH₃) в спектре образца 3(400).

Наибольшее содержание воды наблюдается в образце 3(400) (рис. 1). Наличие в спектрах образцов 1(800)–4(800) полос поглощения воды является, очевидно, результатом сорбции атмосферной влаги вследствие гигроскопичности образцов.

Полосу с максимумом 1099–1118 см⁻¹ связывают с возникновением колебаний связи поверхностный катион–кислород различной прочности, ее положение и интенсивность зависят от дисперсности частиц диоксида титана [25]. Ее большая интенсивность в спектрах 1(800)–4(800), по-видимому, свидетельствует об образовании прочносвязанных агрегатов частиц TiO₂.

РФА (рис. 2) фиксирует присутствие оксида палладия(II) в образцах 2(800)–4(800). Интенсивность рефлекса PdO растет с ростом содержания соли палладия на стадии смешения с ТБТ. Диоксид титана представлен в образцах 1(800) и 2(800) в виде чистой фазы рутила; в образцах 3(800) и 4(800) – рутила с незначительной примесью анатаза (~3%). Отсутствие рефлекса PdO на дифрактограмме образца 1(800), очевидно, вызвано его малой концентрацией в исходной смеси.

В том случае, когда прокаливание ксерогеля происходит в интервале 400–600°C (образцы 3(400) и 3(600)), TiO₂ представлен только анатазом.

Температура разложения нитрата палладия до PdO составляет 350°C. На дифрактограмме образца 3(400) пик оксида палладия(II) отсутствует, т.е. весь оксид палладия(II) рентгеноаморфен. Интенсивность рефлекса PdO на дифрактограмме образца 3(600) близка к таковой для образца 2(800), что соответствует содержанию PdO в ксерогеле 0.4 мас. %. Таким образом, при температуре 600°C ~2/3 оксида палладия(II) остается в рентгеноаморфном состоянии.

С целью определения влияния, оказываемого палладиевым компонентом на фазовый состав диоксида титана, был проведен РФА индивидуального TiO₂ (рис. 3). С ростом температуры об-

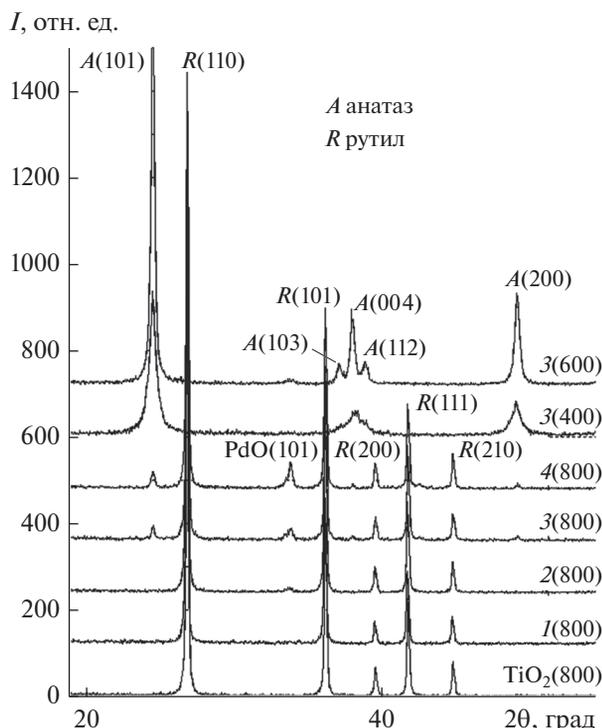


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм прокаленных при 400, 600 и 800°C палладийсодержащих ксерогелей и $\text{TiO}_2(800)$.

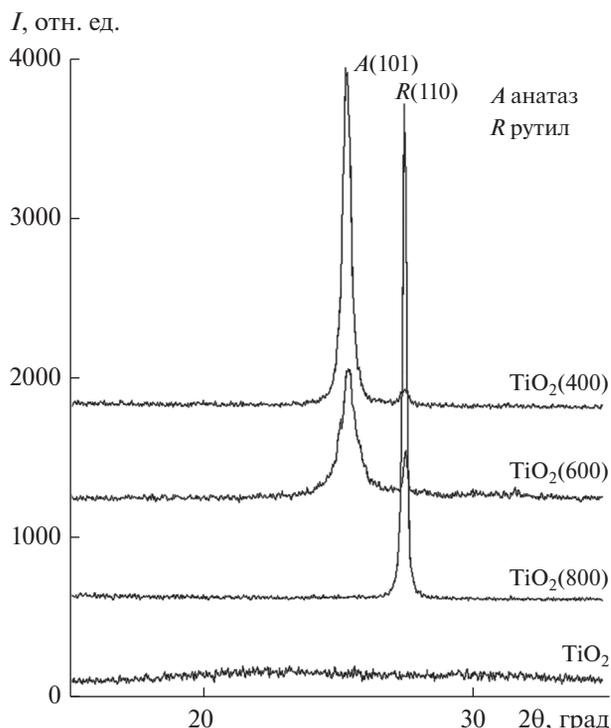


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм ксерогеля TiO_2 .

работки TiO_2 наблюдается обычная последовательность смены фаз: аморфная фаза—анатаз—рутил.

Результаты РФА прокаленных ксерогелей TiO_2 (рис. 3) и образца 3 (рис. 2) сопоставлены в табл. 1. Из приведенных данных можно заключить, что присутствие палладиевого компонента в ксерогелях, прокаленных при 400–600°C, способствует стабилизации фазы анатаза, препятствуя его переходу в рутил.

Поверхность образцов 1(800)–4(800) имеет вид “булыжной мостовой” (рис. 4). Кристаллиты

Таблица 1. Содержание фазы анатаза в прокаленных при 400, 600 и 800°C ксерогелях 3 и TiO_2

Температура прокаливания, °C	Анатаз, %	
	3	TiO_2
400	100	96
600	100	89
800	3	0

диоксида титана покрыты тонкодисперсным порошком PdO. На основании данных электронной микроскопии установлено, что максимальный размер частиц PdO составляет ~3–5 нм. При этом визуально, различие между ксерогелями с разным содержанием PdO не обнаружено. По-видимому, наблюдаемая в интервале 400–600°C стабилизация фазы анатаза обусловлена отложением рентгеноаморфной высокодисперсной фазы PdO в порах между кристаллитами, что создает препятствие для их роста.

После двухчасового прокаливания при 870°C на дифрактограммах ксерогелей исчезает пик PdO, вместо него появляются рефлексы, соответствующие отражениям 111 и 200 металлического палладия (рис. 5). Интенсивность указанных рефлексов увеличивается с ростом содержания металла в материале.

Оценка среднего размера частиц палладия проведена с использованием уравнения Дебая–Шеррера:

$$D = K\lambda / (\Delta 2\theta \cos\theta),$$

где D – размер частиц, λ – длина волны рентгеновского излучения, K – безразмерный коэффициент формы частиц, θ – брэгговский угол, $\Delta(2\theta)$ – ширина рефлекса на полувысоте. Расчет прово-

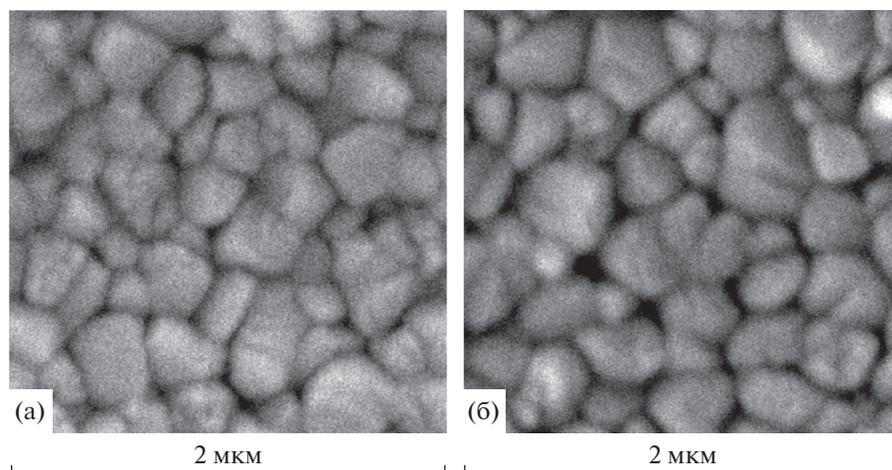


Рис. 4. Микрофотографии прокаленных при 800°C ксерогелей: а – I(800), б – 4(800).

дили по наиболее интенсивному дифракционному пику Pd – 111. Коэффициент K выбран 0.94 (кристаллы кубической сингонии). Средний размер частиц палладия в ксерогелях 2(870)–4(870) составил 80 ± 6 нм.

Электронно-микроскопическое исследование образцов I(870)–4(870) выявило, что все ксерогели имеют идентичную морфологию поверхности. Отличие заключается только в количестве частиц палладия (растет в ряду I(870)–4(870)) в титан-оксидной матрице. В качестве примера на рис. 6 приведены микрофотографии образца 3(870) с разной степенью увеличения. Частицы металла расположены в матрице достаточно равномерно (рис. 6а). Они локализуются на поверхности кристаллитов TiO₂ и в порах между ними (рис. 6б). Частицы палладия обладают хорошо различимыми кристаллическими гранями. Значительная доля частиц представлена сростками кристаллов (рис. 6в).

На основании данных электронной микроскопии был проведен расчет распределения частиц палладия по размерам (рис. 7). В образцах I(870)–4(870) ~80% частиц палладия (основная фракция) имеют размеры: 163 ± 33 , 163 ± 33 , 193 ± 33 и 210 ± 50 нм соответственно. При этом в образцах I(870) и 2(870) не наблюдается присутствия частиц металла >420 нм, а в образцах 3(870) и 4(870) – <55 нм. Таким образом, рост концентрации соли палладия в ТБТ приводит к увеличению доли частиц палладия крупной фракции в синтезированном материале.

Следует отметить, что в случае, когда в качестве матрицы выступает бинарный оксид TiO₂–SiO₂, в порах которого карбонизат полностью

не выгорает, формируются значительно более мелкие частицы палладия (основная фракция 36–99 нм) [25].

Размер частиц палладия, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера, оказался значительно меньше размера, определенного с помощью электронной микроскопии. Это возможно в следующих случаях: если отдельная частица, наблюдаемая в электронном микроскопе, состоит из нескольких областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. является сростком монокристаллов, имеющих размер ОКР; если границы частиц сильно искаже-

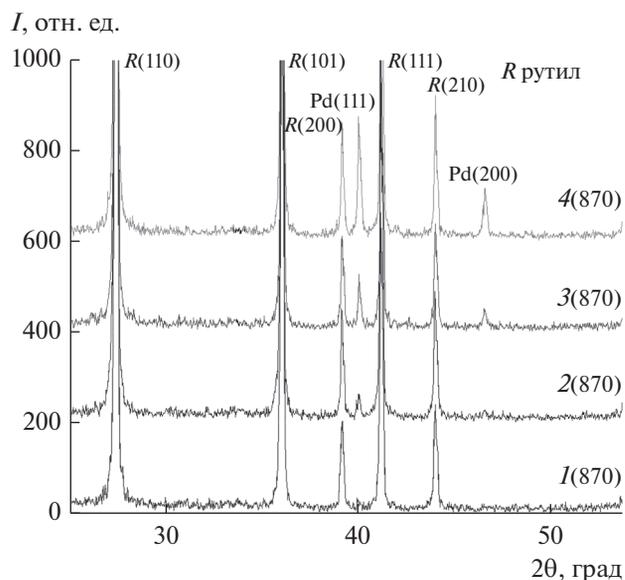


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм прокаленных при 870°C ксерогелей Pd/TiO₂.

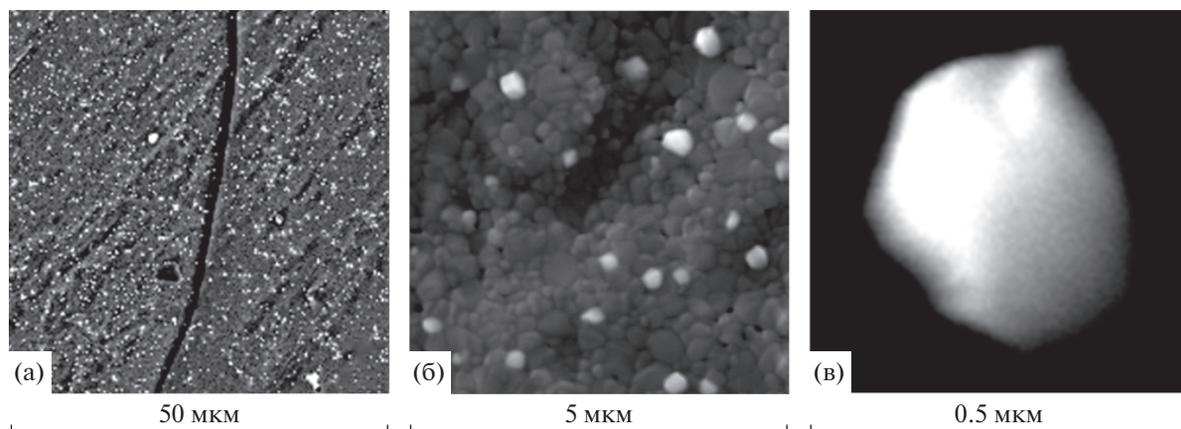


Рис. 6. Микрофотографии ксерогеля 3(870).

ны, поскольку ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области частицы; при двойниковании частиц. Кроме того, формула Дебая–Шеррера неприменима для кристаллов, размеры которых больше 100 нм, а в ксерогелях 1(870)–4(870) такие кристаллы доминируют.

Палладийсодержащие ксерогели были протестированы в модельной реакции распада пероксида водорода. Полученные результаты для образцов 1(800)–4(800) приведены на рис. 8. Зависимость конверсии H_2O_2 от содержания PdO в титан-оксидной матрице прямо пропорциональная. Это указывает на то, что размеры наночастиц

PdO (их фракционный состав) во всех ксерогелях близки.

Металлический палладий (образцы 1(870)–4(870)) активности в модельном процессе не проявляет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана малостадийная методика синтеза ксерогелей PdO/TiO₂ и Pd/TiO₂. Установлено, что прокаливание материала при температуре 800°C приводит к формированию в титан-оксидной матрице частиц PdO. Во всем исследованном ин-

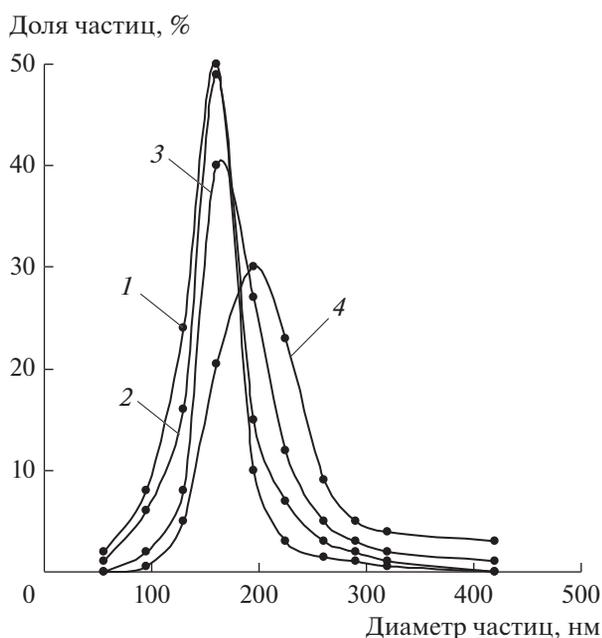


Рис. 7. Распределение по размерам частиц палладия в образцах 1(870) (1), 2(870) (2), 3(870) (3), 4(870) (4).

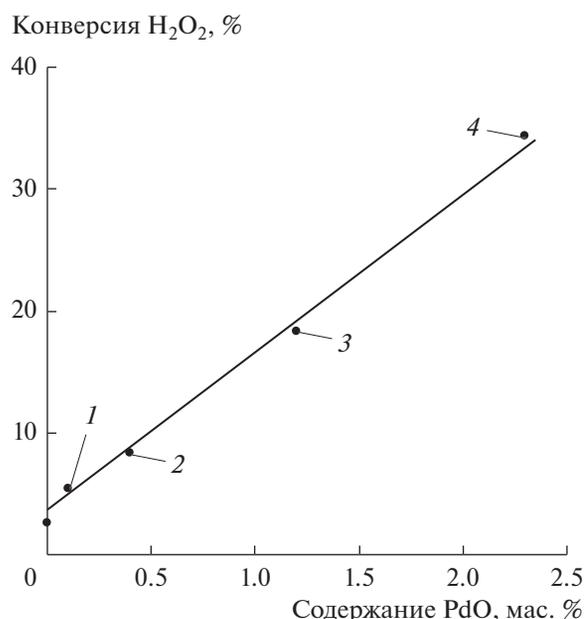


Рис. 8. Зависимость конверсии пероксида водорода от содержания оксида палладия(II) в ксерогелях 1(800) (1), 2(800) (2), 3(800) (3), 4(800) (4).

тервале (0.1–2.3 мас. % PdO) диаметр частиц оксида палладия(II) ≤ 3 –5 нм. Температура прокаливания 870°C позволяет получать материал, содержащий частицы металлического палладия диаметром 55–420 нм. Варьируя концентрацию нитрата палладия в ТБТ, можно регулировать размер частиц металла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсной программы Уральского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А19-119011790132-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Protasova O.V., Trenikhin M.V., Gulyaeva T.I., Gerasimov E.Y., Kibis L.S., Shitova N.B., Kochubey D.I., Tsyru'nikov P.G. Investigation of the State of Active Component in Pd/Ga₂O₃ and Pd/In₂O₃ Catalysts of Liquid-Phase Hydrogenation of Acetylene into Ethylene // *Chem. Sustainable Dev.* 2013. V. 21. № 1. P. 91–100.
2. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Capillary Microreactor with a Catalytic Coating Based on Mesoporous Titanium Dioxide for the Selective Hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. № 4. P. 497–503.
3. Simonov M.N., Gulaeva Yu.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Simakova I.L. One-Pot Pentanoic Acid into n-Nonane Conversion over Palladium Supported on Zirconia // *J. Siberian Federal Univ. Chem.* 2013. V. 6. № 4. P. 331–343.
4. Lavorato C., Argurio P., Molinari R. TiO₂ and Pd/TiO₂ as Photocatalysts for Hydrogenation of Ketones and Perspective of Membrane Application // *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci. (IJARCS)*. 2019. V. 6. № 1. P. 33–41. <https://doi.org/10.20431/2349-0403.0601005>
5. Zhong J.B., Lu Y., Jiang W.D., Meng Q.M., He X.Y., Li J.Z., Chen Y.Q. Characterization and Photocatalytic Property of Pd/TiO₂ with the Oxidation of Gaseous Benzene // *J. Hazardous Mater.* 2009. V. 168. № 2–3. P. 1632–1635. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.158>
6. Слентерев А.А., Цырульников П.Г. Палладиевые катализаторы на оксиде алюминия, модифицированном оксидами РЗЭ // Омский науч. вестн. Хим. науки. 2013. № 1(117). С. 51.
7. Kenzhin R.M., Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Slavinskaya E.M., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Mishakov I.V. Effect of Carrier Phase Conversions on the Thermal Stability of Alumina Catalysts with Low Palladium Content // *Chem. Sustainable Dev.* 2017. V. 25. № 1. P. 25–33.
8. Selishcheva D.S., Kolobov N.S., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Gubanov A.I., Kozlov D.V. Deposition of Pd Nanoparticles on TiO₂ Using a Pd(acac)₂ Precursor for Photocatalytic Oxidation of CO under UV-LED Irradiation // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2018. V. 235. P. 214–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.074>
9. García-Zaleta D.S., Montes De Oca-Valero J.A., Torres-Huerta A.M., Domínguez-Crespo M.A., Dorantes-Rosales H.J., López-González R., García-Murillo A. Effect of Pd Addition on the Nanostructure and Properties of Pd/TiO₂ Catalysts for the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol // *J. Nano Res.* 2014. V. 28. P. 9–20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.28.9>
10. Karakas G., Yetisemiyen P. Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Pd/TiO₂-SiO₂ Catalysts // *Top. Catal.* 2013. V. 56. P. 1883–1891. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0124-0>
11. Smirnov M.Yu., Klembovskii I.O., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I. An XPS Study of the Interaction of a Palladium Foil with NO₂ // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 6. P. 786–791. <https://doi.org/10.1134/S0023158418060150>
12. Mirkelamoglu B., Liu M., Ozkan U.S. Dual-Catalyst Aftertreatment of Lean-Burn Engine Exhaust // *Catal. Today*. 2010. V. 151. № 3. P. 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.12.014>
13. Oktar N., Mitome J., Holmgreen E.M., Ozkan U.S. Catalytic Reduction of N₂O and NO₂ With Methane over Sol-Gel Palladium-based Catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 259. № 1–2. P. 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.024>
14. Lin S., Yang L., Yang X., Zhou R. Redox Properties and Metal-Support Interaction of Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂-Al₂O₃ Catalyst for CO, HC and NO_x Elimination // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 305. P. 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.153>
15. Lin S., Yang X., Yang L., Zhou R. Three-Way Catalytic Performance of a Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂-Al₂O₃ Catalyst for Automotive Emission Control: the Role of Pretreatment Gas // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 47. P. 37353–37359. <https://doi.org/10.1039/C5RA02797G>
16. Mirkelamoglu B., Liu M., Ozkan U.S. Dual-Catalyst Aftertreatment of Lean-Burn Engine Exhaust // *Catal. Today*. 2010. V. 151. № 3–4. P. 386–394. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.12.014>
17. Аксенов И.А. Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов: Автореф. дис. ... к. х. н. М. 2014. 22 с.
18. Paul S., Islam Md.M., Islam Sk.M. Suzuki-Miyaura Reaction by Heterogeneously Supported Pd in Water: Recent Studies // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 53. P. 42193–42221. <https://doi.org/10.1039/C4RA17308B>
19. Еременко Н.К., Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко А.Н. Палладиевые катализаторы на оксидных матрицах для гидрирования нитробензола // Ползуновский вестн. 2014. № 3. С. 91–95.
20. Биалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампидов Х.Э., Федоров Г.И., Гадеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического

- диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 2. С. 34–52.
21. Бумагин Н.А., Ливанцов М.В., Алексеев Р.С., Белов Д.С., Веселов И.С. PdO–CeO₂, PdO–TiO₂ и PdO–Fe₃O₄ – многоразовые гетерогенные катализаторы реакций кросс-сочетания в водных средах // Научный альманах. Хим. науки. 2015. № 12-2(14). С. 362–367. <https://doi.org/10.17117/na.2015.12.02.362>
22. Галкин А.А., Туракулова А.О., Кузнецова Н.Н., Лунин В.В. Физико-химические и каталитические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов состава Pd(RH)/ZrO₂(TiO₂), приготовленных в суб- и сверхкритической воде // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 305–308.
23. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. Three-Step Synthesis of Pd⁰/TiO₂ // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 7. P. 1451–1453.
24. Shishmakov A.B., Koryakova O.V., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. Synthesis of Porous Zirconium and Titanium Dioxides by Hydrolysis of Tetrabutoxyzirconium (Tetrabutoxytitanium) with Atmospheric Moisture in the Absence of Acid-Base Catalysts with the Use of Cellulose and Activated Charcoal as Matrices // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. T. 59. № 9. С. 979–985. <https://doi.org/10.1134/S0036023614090198>
25. Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Koryakova O.V., Petrov L.A. Synthesis of Pd(0) Nanoparticles in TiO₂–SiO₂ Xerogel // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 864–869. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070155>

УДК 546.776

СИНТЕЗ АП-КОНВЕРСИОННОГО ЛЮМИНОФОРА В СИСТЕМЕ K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$, ЛЕГИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

© 2021 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 08.06.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Изучены фазовые отношения в субсолидусной области системы K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ методами рентгенографического и дифференциального термического анализа, проведена триангуляция системы. Синтезирован тройной молибдат $KBaLu(MoO_4)_3$, который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре (пр.гр. $P2_1/n$). Легированием ионами Er^{3+} $KBaLu(MoO_4)_3$ получен ап-конверсионный люминофор, обладающий эффективной антистоксовой люминесценцией в области 530–850 нм при возбуждении ИК-излучением ($\lambda_{возб} = 977$ нм). Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии.

Ключевые слова: фазовые равновесия, тройной молибдат, люминесценция ионов эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X21010097

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, структуры которых производны от шеелита, обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, лазерные устройства [1–6].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ- и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, является актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование их ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [7–17].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различной природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее

полости. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновения локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ионообменных материалов, что способствует интенсивным теоретическим и экспериментальным исследованиям этой группы неорганических соединений [1–6, 13–15].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений $M(Ca)SrLn(MoO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$) [1, 6, 14]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$, синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $KBaLu(MoO_4)_3:Er^{3+}$ с шеелитоподоб-

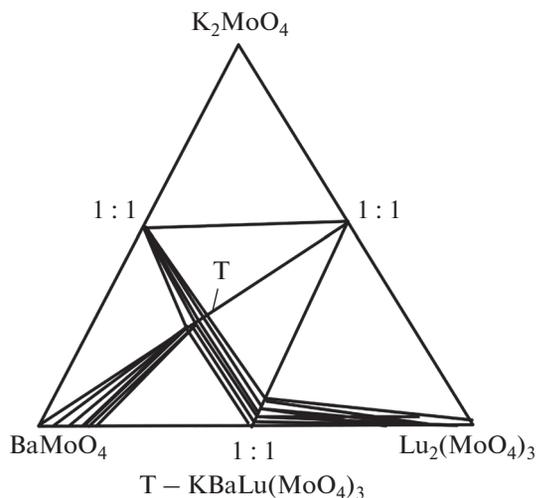


Рис. 1. Фазовые отношения в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ при $800^\circ C$.

ной структурой и изучение его люминесцентных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом K_2MoO_4 , $BaMoO_4$ и $Lu_2(MoO_4)_3$ из K_2CO_3 , $BaCO_3$, Lu_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400 – $650^\circ C$ с многократными промежуточными перетираниями через каждые 20 – 30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 100 – 120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах. Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS (CuK_α -излучение) в области углов $2\theta = 10^\circ$ – 70° , точность определения углов составила 0.021° . Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD 2003 г. Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ “Рентген”.

Колебательные спектры поликристаллических образцов $KBaLu(MoO_4)_3$ зарегистрированы на спектрометре Bruker FT-IR и спектрометре Spexord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 мкм (геометрия обратного рассеяния, разрешение 3 – 5 cm^{-1}). Образцы готовили в виде суспензии

в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды $^{92}MoO_3$ и $^{100}MoO_3$ с содержанием основного изотопа не менее 95% .

Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры $10^\circ C/мин$, навеска 0.3 – 0.4 г.

Для введения различных концентраций иона-активатора оксид лютеция в $KBaLu(MoO_4)_3$ эквимолярно замещался на оксид эрбия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1 – 6 мол. % Er_2O_3 .

Спектры люминесценции $KBaLu_{0.95}Er_{0.05}(MoO_4)_3$ при УФ-возбуждении ($\lambda_{возб} = 365$ нм) получены на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь), источник излучения – ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод, $\lambda_{возб} = 977$ нм. Спектры люминесценции измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ изучено методом перекрещивающихся разрезов в области 450 – $800^\circ C$. Исследование системы K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах. На второй стадии изучали выявленные квазибинарные до $800^\circ C$ разрезы, что позволило провести триангуляцию системы. На рис. 1 представлены фазовые отношения в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$, равновесия с участием расплава не показаны.

В ограничивающей двойной системе K_2MoO_4 – $Lu_2(MoO_4)_3$ установлено образование молибдатов состава $1 : 1$, $5 : 1$, кристаллизующихся в различных структурных типах [1, 6, 13]. При взаимодействии K_2MoO_4 с $BaMoO_4$ зафиксировано образование двойного молибдата $K_2Ba(MoO_4)_2$, обладающего структурой пальмиерита. В системе $BaMoO_4$ – $Lu_2(MoO_4)_3$ синтезирован молибдат $BaLu_2(MoO_4)_4$, принадлежащий к слоистой шеелитоподобной структуре с моноклинным искажением (пр. гр. $C2/c$) [1, 6].

Наиболее подробно (через 1 – 2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе $BaMoO_4$ – $KLu(MoO_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата

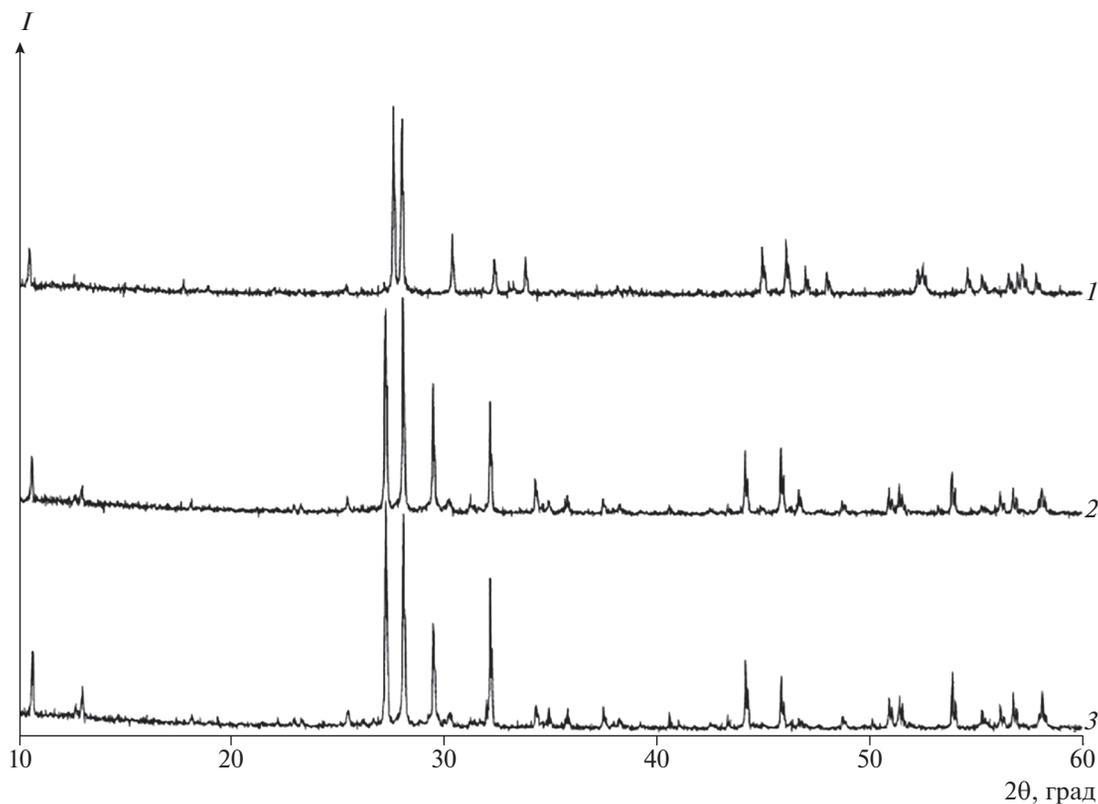


Рис. 2. Рентгенограммы α -KSm(MoO₄)₂ (1), KBaSm(MoO₄)₃ (2), KBaLu(MoO₄)₃ (3).

KBaLu(MoO₄)₃ при 650–750°C. Для достижения равновесия необходимо прокалывать реакционные смеси в течение 140–160 ч с промежуточной гомогенизацией.

Для системы K₂MoO₄–BaMoO₄–Lu₂(MoO₄)₃ квазибинарными разрезами являются: KLu(MoO₄)₂–KBaLu(MoO₄)₃, K₂Ba(MoO₄)₂–KBaLu(MoO₄)₃, K₂Ba(MoO₄)₂–KLu(MoO₄)₂, BaMoO₄–KBaLu(MoO₄)₃, BaLu₂(MoO₄)₄–KBaLu(MoO₄)₃, BaLu₂(MoO₄)₄–KLu(MoO₄)₂. Методом РФА установлено, что в тройном молибдате KBaLu(MoO₄)₃ растворяется 3 мол. % BaMoO₄, растворимость тройного молибдата в BaMoO₄ составляет 12 мол. %. Фазовые отношения в системах K₂Ba(MoO₄)₂–KBaLu(MoO₄)₃ и BaLu₂(MoO₄)₄–KBaLu(MoO₄)₃ характеризуются двухфазными областями, системы эвтектические с областью гомогенности тройной фазы до 2 мол. %. Растворимость KLu(MoO₄)₂ в KBaLu(MoO₄)₃ составляет 4.0 мол. %, в KLu(MoO₄)₂ растворяется не более 1.5 мол. % KBaLu(MoO₄)₃. Разрез K₂Ba(MoO₄)₂–K₅Lu(MoO₄)₄ не является квазибинарным, так как при температуре 800°C он нестабилен из-за термической неустойчивости фазы K₅Lu(MoO₄)₄, которая плавится инконгруэнтно

при 690°C. Разрез K₂Ba(MoO₄)₂–KLu(MoO₄)₂ является простым эвтектическим без заметной растворимости компонентов.

Рентгенографическое исследование показало, что тройной молибдат KBaLu(MoO₄)₃ имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий с рентгенограммой α -KSm(MoO₄)₂, что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 2 приведены рентгенограммы α -KSm(MoO₄)₂, KBaSm(MoO₄)₃ и KBaLu(MoO₄)₃. Рентгенограммы KBaSm(MoO₄)₃ и KBaLu(MoO₄)₃ проиндексированы в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 9$. В табл. 1 приведены результаты индексирования рентгенограммы KBaLu(MoO₄)₃. Соединения изоструктурны между собой, а также двойному молибдату α -KSm(MoO₄)₂, и принадлежат к структурному типу моноклинно искаженного шеелита. Структуру KBaLu(MoO₄)₃ можно рассматривать как продукт гетеровалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме: $2Ba = K^+ + Lu^{3+}$. Параметры кристаллической решетки KBaLu(MoO₄)₃ равны: $a = 12.180(3) \text{ \AA}$, $b =$

Таблица 1. Результаты индцирования рентгенограммы $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$

$I, \%$	$d, \text{Å}$	$10^{-4}/a_{\text{эксп}}^2$	h	k	l	$10^{-4}/a_{\text{БЫЧ}}^2$
3	3.4143200	141.22	0	0	2	141.20
3	3.9204100	413.00	1	0	3	411.70
5	3.8660300	669.00	1	1	4	669.30
5	3.3743500	873.00	3	1	2	876.70
100	3.2349100	926.70	2	2	3	923.00
95	3.2078300	971.80	2	2	1	970.50
5	3.0446100	1078.30	3	1	3	1077.40
46	3.0259400	1092.20	2	3	2	1092.90
8	2.7323600	1291.30	3	2	3	1292.60
			0	4	2	1292.60
70	2.6437600	1423.60	3	1	$\bar{5}$	1424.00
13	2.6149100	1463.00	1	1	6	1463.40
10	2.5742600	2509.00	2	1	$\bar{6}$	1508.50
			1	4	$\bar{3}$	1507.60
4	2.5396500	1561.50	1	4	3	1560.20
4	2.5254400	1563.00	3	2	4	1566.90
2	2.4270900	1697.60	3	1	5	1696.90
12	2.4031700	1724.40	2	2	$\bar{6}$	1724.00
2	2.3313600	1763.40	5	1	0	1763.40
3	2.3739500	1774.30	5	0	1	1773.80
6	2.2143700	2039.40	3	0	6	2037.70
2	2.1270200	2210.40	4	1	5	2212.20
6	2.0533000	2370.70	5	2	$\bar{4}$	2363.90
7	2.0389600	2405.30	3	5	0	2404.00
31	1.9962100	2509.50	3	4	$\bar{5}$	2503.30
1	1.9653000	2539.10	2	4	$\bar{6}$	2538.10
20	1.9493300	2630.20	4	1	6	2626.40
1	1.9317200	2679.90	1	6	$\bar{1}$	2673.20
8	1.8364300	2310.10	3	2	7	2310.10
			1	6	2	2810.10
13	1.7997800	3087.20	4	5	$\bar{3}$	3033.40
12	1.7367700	3132.30	4	1	$\bar{3}$	3133.90
			7	1	0	3337.40
6	1.6932900	3467.20	0	6	5	3466.70
8	1.6666900	3599.90	5	0	$\bar{8}$	3601.10
7	1.6420600	3703.70	1	7	$\bar{2}$	3703.60
			4	3	$\bar{8}$	3703.20
15	1.6065000	3374.70	5	5	$\bar{4}$	3376.00
13	1.6032100	3390.60	7	0	$\bar{5}$	3396.90
			7	1	3	3339.10

Таблица 2. Частоты колебаний в КР- и ИК-спектрах $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, BaMoO_4

v, cm^{-1}								Отнесение
$\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$		$\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$		$\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$		BaMoO_4		
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
932	934	934		944	925	981		v1
917	912	919	915	929				
889		895		888				
858	855	867		869	845			
835		838	840	840		838	830	v3
813		812		815				
802	800		800	803		792		
772	758	774	760	795	795			
742		746		767	760			
	680		682		682			
	474				455			
			417		417	360	371	
384	385	385	386	383	386	346		
362	353	364	352	332	352			
	326		327		327	325	324	v4
	316		300	320	300			
320		322					292	v2
	284		286		286			R
			210		210			
227		229						T
					187	189		
				176			154	R
				154				R
				100	157	143		R
					139	136		R
					125			T
						107		T
							105	
						76		
						79		

$a = 11.813(2) \text{ \AA}$, $c = 16.876(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.92(3)^\circ$, $V = 2416.2 \text{ \AA}^3$. Плавится $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$ инконгруэнтно при 940°C , не претерпевая полиморфных превращений.

Измеренные значения колебательных частот ИК- и КР-спектров $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$, $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ приведены в табл. 2. Здесь же даны частоты колебаний BaMoO_4 и их отнесение к

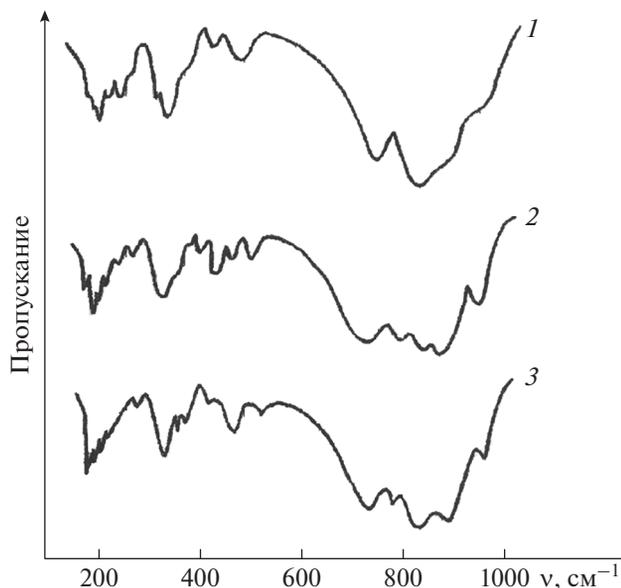


Рис. 3. ИК-спектры α -KSm(MoO₄)₂ (1), KBaSm(MoO₄)₃ (2), KBaLu(MoO₄)₃ (3).

внутренним колебаниям групп MoO₄ и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям MoO₄-групп *R* и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла *T*) [6, 18].

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров BaMoO₄ и KBaLu(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂, позволяющей дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия объясняются

изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей Mo–O при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Так, границы области частот валентных колебаний групп MoO₄ заметно расширяются как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны, а число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре BaMoO₄. Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп MoO₄, полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп MoO₄.

В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний MoO₄-групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам BaMoO₄. Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает теоретически предполагаемому. Соответствующие частоты в ряде случаев претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях KBaLu(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂ в равной степени участвуют все катионы. Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

Спектральный состав стационарной люминесценции KBaLu_{0.95}Er_{0.05}(MoO₄)₃ при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм определяется полосами, соответствующими оп-

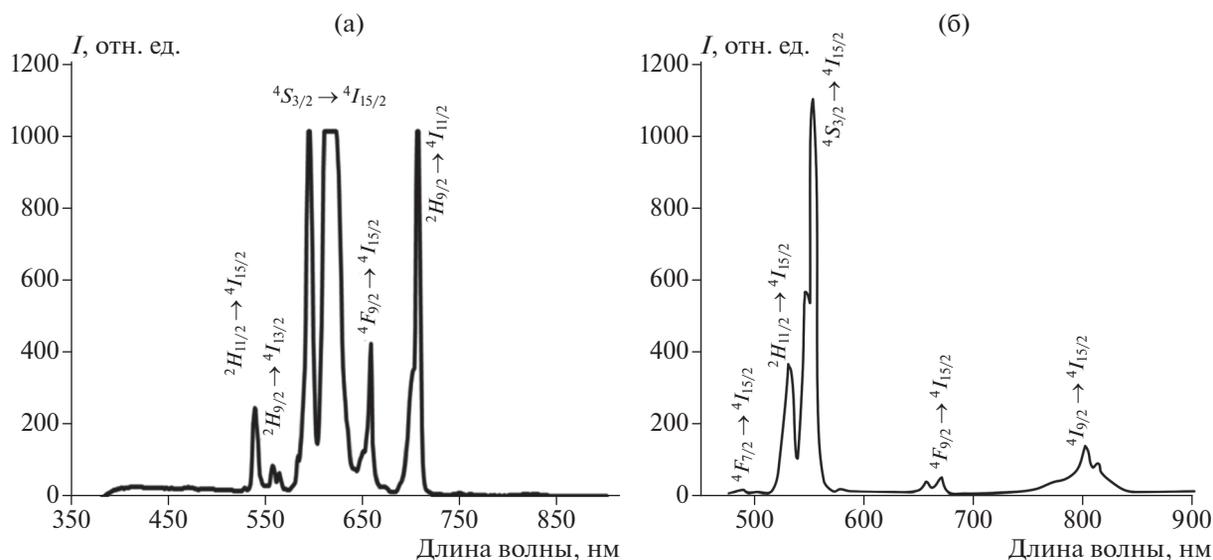


Рис. 4. Спектры люминесценции KBaLu_{0.95}Er_{0.5}(MoO₄)₃ ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) (а), KBaLu_{0.95}Er_{0.5}(MoO₄)₃ ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) (б).

тическим переходам в ионах Er^{3+} (рис. 4а). Увеличение содержания Er^{3+} до 5 мол. % приводит к появлению нескольких групп узких эрбиевых полос излучения в зеленой (535–610 нм) и красной (660–705 нм) областях видимого спектра. Наиболее простую и четко выраженную структуру имеют полосы излучения в области 590–610 нм, соответствующие переходу ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Слева и справа от этих зеленых полос наблюдаются более слабые полосы излучения в областях 535–538 и 556–560 нм, обусловленные переходами ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ соответственно. В красной области спектра происхождение полос обусловлено переходами ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, спектр которых простирается от 660 до 705 нм и имеет более сложную структуру, что связано с расщеплением возбужденного состояния ${}^4\text{F}_{9/2}$ на 5 мультиплетов.

$\text{KBaLu}_{0.95}\text{Er}_{0.05}(\text{MoO}_4)_3$ обладает эффективной ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции может быть объяснено следующим образом. После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня ${}^4\text{F}_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных состояний ${}^4\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм. На рис. 4б показан спектр антистоксовой люминесценции от 450 до 850 нм. Наблюдаются 4 интенсивные полосы около 531, 552, 660, 800 нм. Две полосы (531 и 552 нм) соответствуют переходам ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Излучение при 660 нм обусловлено переходом ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, при 800 нм – переходом ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Слабая синяя полоса при 490 нм связана с переходом ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Характерной чертой Er^{3+} является узость полос люминесценции. В процессе возбуждения антистоксовой люминесценции обычно происходит последовательное поглощение двух ИК-фотонов с одинаковой энергией, дающее последовательность переходов электрона ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$. При переходе с высоколежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней иона-активатора. Люминофор $\text{KBaLu}_{0.95}\text{Er}_{0.05}(\text{MoO}_4)_3$ может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в оптической связи.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
3. Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010122>
4. Золотова Е.С., Рахманова М.И., Соколов В.В., Усков Е.М. Влияние висмута и кальция на интенсивность люминесценции люминофора $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 11. С. 1368–1371.
5. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
6. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
7. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсификация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
8. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
9. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
10. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
11. Lyapin A.A., Ermakov A.S., Kuznetsov S.V. et al. Upconversion Luminescence of $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-ErF}_3$ Single Crystals Upon 1.5 μm Laser Excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
12. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
13. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
14. Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V. Luminescence Materials Based on Re Molybdates // J. Rare Earth. 1991. V. 2. P. 845–849.

15. *Jiang Y., Liu Y., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W., Dong Q.* Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Octahedral Structured $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and Tunable Photoluminescent Properties // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. P. 1865–1870.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.043>
16. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П.* Инфракрасная люминесценция соединений $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
17. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
18. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В.* Колебательные спектры молибдатов и вольфрамов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.

УДК 546.831.4:546.650:546.264-31:53.091

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНАТА ГАДОЛИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2021 г. А. М. Калинин¹, *, В. Ю. Виноградов¹, Е. В. Калинкина¹

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

*e-mail: a.kalinkin@ksc.ru

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Твердофазным способом с применением механоактивации стехиометрической смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 синтезирован нанокристаллический цирконат гадолия $Gd_2Zr_2O_7$. Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин. С помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа исследованы процессы, протекающие при нагревании механоактивированной смеси оксидов гадолия и циркония. Определенные по формуле Шеррера средние размеры кристаллитов цирконата гадолия, полученного прокаливанием механоактивированной смеси оксидов при 1100 и 1200°C в течение 3 ч, составили 29 и 68 нм соответственно.

Ключевые слова: цирконат гадолия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

DOI: 10.31857/S0002337X2102007X

ВВЕДЕНИЕ

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$ благодаря особенностям структуры и уникальным физико-химическим характеристикам привлекают повышенное внимание как перспективные материалы для получения термобарьерных покрытий, катализаторов, сенсоров, ионных проводников, а также как матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [1–6]. Наибольший интерес из указанного ряда соединений в последние годы вызывает цирконат гадолия $Gd_2Zr_2O_7$, характеризующийся большой термической, радиационной и химической устойчивостью, высокой температурой плавления (2570°C [7]), значительной кислород-ионной проводимостью при повышенных температурах ($>1 \times 10^{-3}$ См/см при 800°C) [8], низкой теплопроводностью (1.5–2.0 Вт/(м К)) [9, 10] и большим коэффициентом термического расширения (11.09×10^{-6} К⁻¹) [11].

По своим структурно-химическим характеристикам $Gd_2Zr_2O_7$ занимает особое положение в ряду цирконатов РЗЭ. Соответствующее ему отношение радиусов катионов РЗЭ и циркония ($R_{Gd}/R_{Zr} = 1.462$) фактически разграничивает две области стабильности: при $R_{Ln}/R_{Zr} \geq 1.46$ устойчи-

ва структура пироклора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), а при $R_{Ln}/R_{Zr} < 1.46$ – структура разупорядоченного флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [12]. При комнатной температуре для цирконата гадолия стабильной является пироклоровая фаза ($P-Gd_2Zr_2O_7$), которая при $\sim 1550^\circ\text{C}$ переходит в разупорядоченную флюоритовую модификацию ($F-Gd_2Zr_2O_7$). Вместе с тем, вследствие небольшой энергетической разницы между этими фазами флюоритоподобный цирконат гадолия может существовать при обычных условиях, чему способствуют определенные условия его синтеза [10].

Усилия многих исследователей в последнее время направлены на совершенствование способов получения наноразмерной керамики на основе цирконатов РЗЭ, которая обладает повышенной устойчивостью к радиации, пониженной теплопроводностью и более высокой кислород-ионной проводимостью по сравнению с микрокристаллической керамикой [13–16]. Для получения нанокристаллических порошков цирконатов РЗЭ, в том числе цирконата Gd, обычно применяют различные методы “мокрой химии”: гидротермальный, золь–гель-метод, сольвотермический, метод осаждения гидроксидов и др. [1, 4, 15–22].

Твердофазный синтез $Gd_2Zr_2O_7$, в отличие от указанных способов, значительно проще в осуществлении, не требует дорогих реагентов и практически безотходен. Однако в традиционном варианте из-за низкой скорости реакции вследствие диффузионных ограничений его необходимо проводить при высоких температурах (1400–1650°C) в течение длительного времени (от 10 ч до 15 сут) с промежуточными операциями размола спека, прессования и прокаливания [23–29]. Такие условия синтеза приводят к росту зерен цирконата и не позволяют получить нанокристаллические образцы.

Эффективным инструментом, позволяющим интенсифицировать твердофазные реакции, рекомендовал себя механохимический подход [30–34]. Он применяется в двух основных вариантах: 1) механохимический синтез, в ходе которого соединение количественно образуется непосредственно при механической обработке реагентов в мельнице-активаторе; 2) двухстадийный процесс, включающий в себя механоактивацию (МА) исходной смеси при относительно небольших энергетических затратах и последующую термообработку. Авторами [35, 36] показано, что однофазные нанокристаллические цирконаты РЗЭ, включая $Gd_2Zr_2O_7$, могут быть получены методом механохимического синтеза в результате обработки смеси Ln_2O_3 и ZrO_2 в центробежно-планетарной мельнице в воздушной среде в течение 18–30 ч (скорость вращения водила – 350 об./мин). К недостаткам механохимического синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ относится большая продолжительность процесса механической обработки. Кроме того, поскольку при механических воздействиях оксиды РЗЭ активно взаимодействуют с влагой и углекислым газом воздуха [37], в результате их гидратации и карбонизации в продукте синтеза возможно присутствие примесей.

Более рациональным, по-видимому, является второй механохимический подход. В работе [38] он был применен для синтеза цирконата гадолиния с целью получения на его основе высокоплотной нанокристаллической керамики методом горячего прессования. В качестве исходных веществ использовались порошки оксидов Gd и Zr различной крупности: нанодисперсные и микрокристаллические. Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ включал несколько этапов: 1) предварительное холодное прессование смеси оксидов (сначала одноосное при 20 МПа, затем изостатическое при 120 МПа) с последующим прокаливанием таблетки при 1300°C в течение 12 ч; 2) МА прокаленного продукта в планетарной мельнице продолжительностью 2 ч (скорость вращения водила – 350 об./мин); 3) термообработка механоактивированной смеси при 1300°C в течение 12 ч. Циклы МА и прокаливания (второй и третий этапы) проводились от 1 до 3 раз. Показано, что для проведения полного син-

теза $Gd_2Zr_2O_7$, даже с использованием нанопорошков исходных оксидов, необходим по крайней мере 1 цикл МА и прокаливания при 1300°C в дополнение к предварительной термообработке прессованной смеси оксидов при этих же условиях. В случае микрокристаллических исходных оксидов для 100%-ного выхода цирконата Gd требовалось проведение трех указанных циклов. Таким образом, авторы [38] за счет проведения МА (в течение 2–6 ч) снизили температуру твердофазного синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ до 1300°C, однако время прокаливания при такой достаточно высокой температуре весьма велико (24–48 ч), что препятствует получению нанокристаллического соединения.

Целью данной работы является синтез нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным способом при пониженных температурах за счет применения МА. В этой связи нами изучены процессы, протекающие при МА смеси оксидов гадолиния и циркония, а также при последующем отжиге МА-порошка для определения условий формирования однофазного продукта в нанокристаллическом состоянии. С учетом ранее проведенных исследований [39–42] в качестве аппарата МА выбрана центробежно-планетарная мельница АГО-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ использовались ZrO_2 (моноклинной модификации) и Gd_2O_3 (кубической модификации) классификации “х. ч.”, прокаленные в течение 12 ч при 600 и 1000°C соответственно. Удельные поверхности диоксида циркония и сесквиоксида гадолиния равнялись 31.5 и 9.60 м²/г соответственно. По данным об удельной поверхности и плотности ZrO_2 (5.85 г/см³ [43]) и Gd_2O_3 (7.618 г/см³ [44]) был оценен средний размер их частиц D_S (нм) по формуле

$$D_S = 6000 / (\rho S_{уд}), \quad (1)$$

где ρ – плотность, г/см³; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г. Для оксидов Zr и Gd значения D_S составили 33 и 82 нм соответственно.

МА проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [33] в воздушной среде с использованием стальных барабанов и стальных шаров диаметром 8 мм. Для минимизации загрязнения порошков материалом барабанов и шаров проводилась предварительная футеровка рабочей поверхности мельницы обрабатываемым материалом [45]. Исходную стехиометрическую смесь оксидов, как и при синтезе цирконата лантана [42], готовили механической обработкой в мельнице АГО-2 соответствующих количеств ZrO_2 и Gd_2O_3 в течение 30 с при центробежном факторе 20 g. В барабан загружали 200 г шаров и 10 г смеси оксидов. Исходную смесь подвергали МА при центробежном факторе 40 g при том же

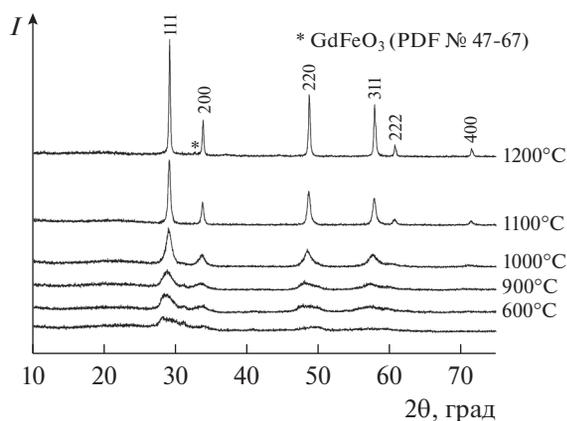


Рис. 1. Рентгенограммы МА-смеси оксидов гадолиния и циркония без и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах.

соотношении шары : загрузка. С учетом проведенного ранее твердофазного синтеза $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с применением МА [42] продолжительность обработки в мельнице при центробежном факторе 40 g составила 10 мин. С целью обеспечения макрооднородности порошков через каждые 60 с МА мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов металлическим шпателем [45]. Прокаливание исходной и МА-смеси выполняли на воздухе в электропечи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 600 до 1200°C в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм осуществлялась с шагом $0.02^\circ(2\theta)$, время накопления сигнала в каждой точке 1 с. Комплексный термический анализ выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20–1300°C. Результаты получены в режиме нагрева образца со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в корундовом тигле в атмосфере аргона. ИК-спектры снимались на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках с бромидом калия. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнены с помощью микроскопа LEO-1450. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механическая обработка смеси оксидов в мельнице в течение 10 мин приводит к практически полной их аморфизации (рис. 1). В ИК-спектре МА-смеси (рис. 2) двойная полоса поглощения с максимумами при 1485 и 1396 см^{-1} (валентные колебания CO_3^{2-} -группы), а также полосы при 3450 и 1644 см^{-1} (валентные и деформацион-

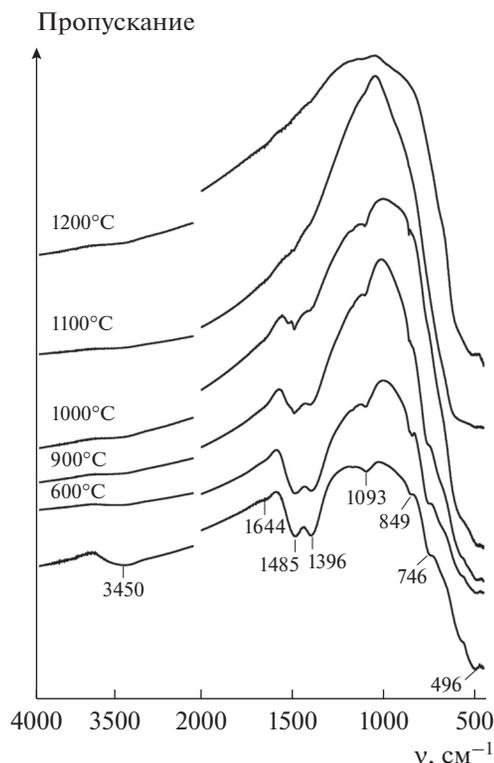


Рис. 2. ИК-спектры МА-смеси оксидов гадолиния и циркония без и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах.

ные колебания гидроксильных групп соответственно свидетельствуют о карбонизации и гидратации вследствие поглощения атмосферных влаги и CO_2 оксидом гадолиния [37]. Положения максимумов и форма этих и других полос в области 4000–700 см^{-1} позволяют предположить присутствие в МА-смеси аморфного основного карбоната гадолиния состава $\text{Gd}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1-2$) [46–48]. Полосы в области 600–400 см^{-1} характерны для оксидов гадолиния и циркония [47, 49].

Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси оксидов и МА-смеси представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Суммарные потери массы для смесей составили 1.77 и 4.22 мас. % соответственно. Пики на кривых ДТГ при 91°C (рис. 3) и 86°C (рис. 4) отвечают удалению адсорбированной воды. Пики при 334°C (рис. 3) и 342°C (рис. 4) на этих же кривых, вероятно, относятся к удалению структурной воды. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение карбонатных групп с выделением углекислого газа [37, 42].

На кривой ДТА исходной смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 (рис. 3) присутствует эндоэффект при 1198°C, наблюдающийся при практически полном удалении летучих компонентов. Он может быть отнесен к двум обратимым полиморфным превраще-

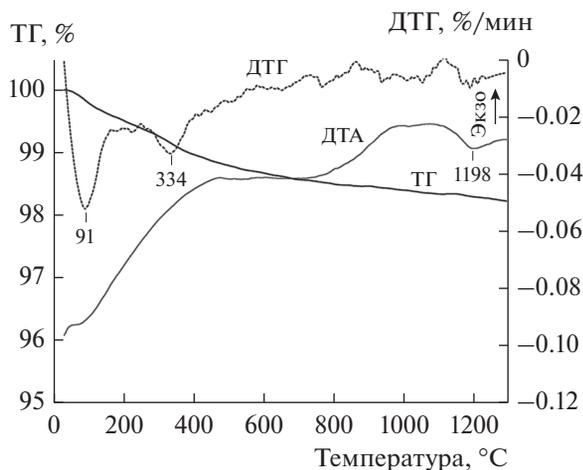


Рис. 3. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси оксидов гадолиния и циркония.

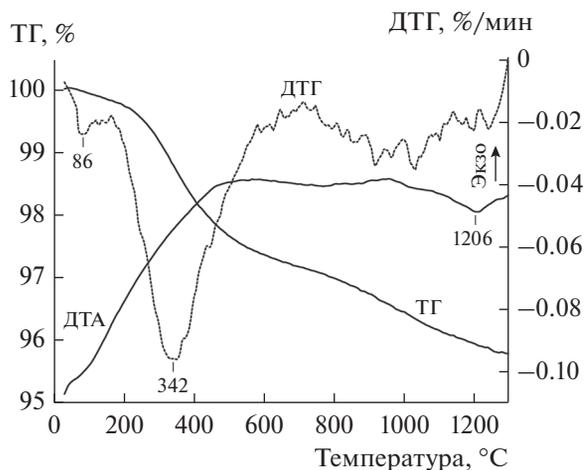


Рис. 4. Кривые ДТА, ТГ и ДТГ МА-смеси оксидов гадолиния и циркония.

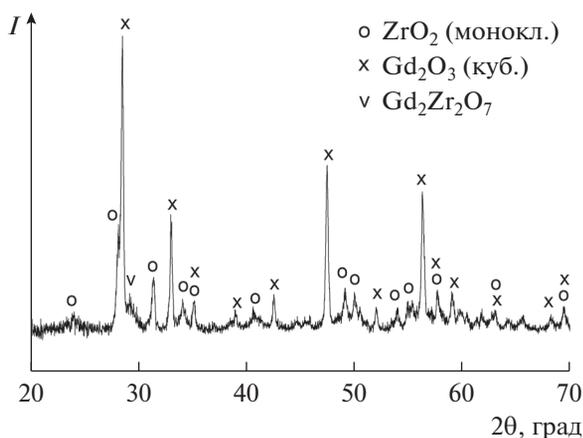


Рис. 5. Рентгенограмма исходной смеси оксидов гадолиния и циркония после термического анализа.

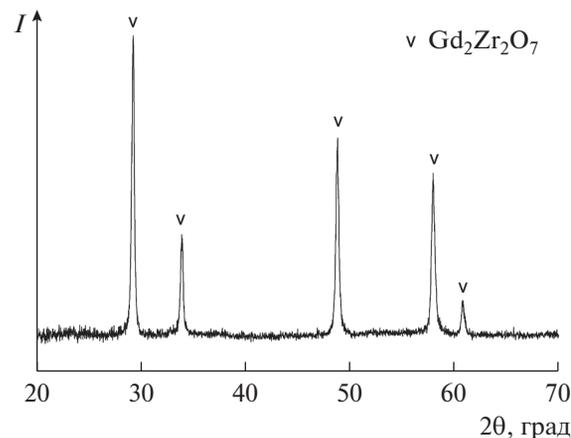


Рис. 6. Рентгенограмма МА-смеси оксидов гадолиния и циркония после термического анализа.

ниям, протекающим в этой области температур: $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{куб.}) \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3(\text{монокл.})$ ($1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ [50, 51]) и $\text{ZrO}_2(\text{монокл.}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{тетр.})$ (1170°C [52]). Это предположение согласуется с данными РФА исходной смеси оксидов после термического анализа (рис. 5), согласно которым основу этого образца составляют $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{куб.})$ (PDF № 12-0797) и $\text{ZrO}_2(\text{монокл.})$ (PDF № 37-1484). На рентгенограмме МА-смеси оксидов после термического анализа (рис. 6) в отличие от исходной смеси (рис. 5) присутствуют только рефлексы цирконата гадолиния, что свидетельствует о полном протекании синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Влияние МА, по-видимому, сводится к действию следующих факторов. При обработке в центробежно-планетарной мельнице происходит не только диспергирование частиц реагентов и их механическое смешение с образованием точек

контакта. Вследствие пластического течения твердых тел под действием импульсов давления точечные контакты увеличиваются до контактов по некоторой межфазной поверхности. Это приводит к уменьшению толщины слоя продукта при прокаливании МА-смеси и, следовательно, снижает диффузионные затруднения при синтезе. Кроме того, при интенсивной механической обработке накапливается избыточная энергия реагентами за счет различного рода структурных нарушений [33]. Все это способствует существенному ускорению твердофазной реакции образования цирконата гадолиния по сравнению с ее традиционным вариантом (без применения МА).

Кривая ТГ МА-смеси в области температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ (рис. 4), в отличие от кривой исходной смеси реагентов (рис. 3), имеет значительный наклон, что свидетельствует о заметном удалении летучих компонентов (CO_2) в этом интервале тем-

ператур. Следует отметить, что при аналогичном синтезе цирконата лантана полное удаление воды и углекислого газа из МА-смеси оксидов La и Zr с выходом кривой ТГ на горизонтальный участок (при таких же условиях термического анализа) происходило при 1200°C [42]. Объяснить это различие можно на основе следующих термодинамических оценок. С повышением температуры, по мере разложения основных карбонатов РЗЭ в МА-смесях, оксиды лантана и гадолиния взаимодействуют с ZrO_2 с образованием соответствующих цирконатов по реакциям:



Энергии Гиббса реакций (2) и (3), вычисленные с использованием данных по стандартным энтальпиям этих реакций [53, 54] и стандартным энтропиям реагентов и цирконатов (пироклорные модификации) [51, 52, 55, 56], составили $\Delta_r G_{298}^\circ(2) = -(109 \pm 12)$ кДж/моль и $\Delta_r G_{298}^\circ(3) = -(56 \pm 5)$ кДж/моль. Следовательно, синтез цирконата лантана из оксидов – энергетически значительно более выгодный процесс в сравнении с цирконатом гадолиния, что согласуется с большей основностью La по отношению к Gd. Поэтому можно ожидать, что при непрерывном повышении температуры МА-смесей в ходе термического анализа образование $La_2Zr_2O_7$ при температурах выше 1100°C уже практически завершится [42], а образование $Gd_2Zr_2O_7$ будет идти достаточно активно одновременно с разложением карбонатных групп. В этой связи вид кривой ДТА МА-смеси в области 1100–1300°C (рис. 4), по-видимому, определяется наложением эндотермического процесса удаления CO_2 и экзотермического образования цирконата гадолиния, что согласуется с данными РФА (рис. 6). При изотермической термообработке МА-смеси полное разложение карбонатных групп происходит, по данным ИК-спектроскопии, после прокаливания при 1100°C в течение 3 ч (рис. 2).

Повышение температуры термообработки МА-смеси оксидов приводит к росту интенсивности и сужению пиков цирконата Gd на рентгенограммах, причем выше 1000°C эти процессы заметно ускоряются (рис. 1). Отсутствие на рентгенограммах в области углов 2θ 14°–15° и 37°–38° характерных для $P-Gd_2Zr_2O_7$ (PDF № 79-1146) рефлексов 111 и 331 свидетельствует об образовании флюоритоподобного цирконата гадолиния (PDF № 80-0471). Следует упомянуть, что формирование упорядоченной пироклорной фазы может происходить на уровне нанодоменов, обнаружение которых находится за пределами возможности стандартного РФА. Для идентификации $P-Gd_2Zr_2O_7$ в этом случае необходимо ис-

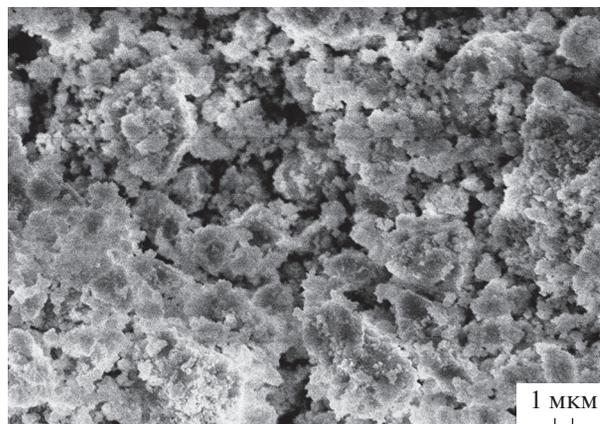


Рис. 7. СЭМ-изображение $Gd_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием МА-смеси оксидов гадолиния и циркония при 1100°C в течение 3 ч.

пользовать КР-спектроскопию и рентгеновские локально-чувствительные методы структурного анализа с применением синхротронного излучения [19, 36].

По данным химического анализа, в МА-смеси содержался ~1% металлического железа за счет самоочищения шаров и барабана мельницы (намола), что привело при термообработке к образованию примесной фазы $GdFeO_3$ (рис. 1). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием шаров из металлического циркония и стальных барабанов, футерованных цирконием. Намол (металлический Zr) при прокаливании на воздухе будет окисляться до диоксида циркония.

По уширению рентгеновских пиков (рис. 1) методом Шеррера [57] были оценены средние размеры кристаллитов цирконата гадолиния, полученного прокаливанием МА-смеси при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C в течение 3 ч, которые составили 6, 9, 29 и 68 нм соответственно. При этом необходимо учитывать, что термообработка при 900 и 1000°C, по данным ИК-спектроскопии (рис. 2), не позволяет полностью удалить летучие компоненты из-за неполного разложения карбонатных групп.

На рис. 7 приведено СЭМ-изображение образца $Gd_2Zr_2O_7$, полученного термообработкой МА-смеси при 1100°C. Порошок цирконата гадолиния в основном состоит из частиц субмикронного размера, которые объединены в агрегаты размером до нескольких микрон. Удельная поверхность этого образца равна 1.30 м²/г. С использованием значений $S_{уд}$ и плотности цирконата гадолиния ($\rho = 6.993$ г/см³ [58]) по формуле (1) определили средний размер частиц, который составил 660 нм, что в целом согласуется с данными СЭМ (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что нанокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ может быть синтезирован твердофазным способом: нагреванием при температуре 1100–1200°C в течение 3 ч предварительно МА-смеси оксидов гадолиния и циркония.

Значительное снижение температуры прокаливания (на 300–500°C) и его длительности (более чем на порядок) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом достигается за счет гомогенизации смеси реагентов, увеличения площади контакта между ними и существенного повышения их реакционной способности в результате структурных нарушений при интенсивной механообработке в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин.

МА смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 сопровождается поглощением атмосферной влаги и углекислого газа с образованием основного карбоната гадолиния. Полное протекание синтеза цирконата гадолиния с удалением всех летучих примесей (H_2O и CO_2) происходит при нагревании МА-смеси в течение 3 ч при 1100°C.

Рассчитанные по методу Шеррера размеры кристаллитов $Gd_2Zr_2O_7$ составили 6, 9, 29 и 68 нм для образцов, полученных термообработкой МА-смеси оксидов при 900, 1000, 1100 и 1200°C соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № НИОКТР АААА-А18-118030690027-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $La_2Zr_2O_7$ Compounds // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 1197–1209. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.051>
2. Xu C., Wang L., Bai B., Peng L., Cai S. Rapid Synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics by Flash Sintering and Its Aqueous Durability // *Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 1620–1625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.060>
3. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and Thermophysical Properties of Plasma Sprayed Lanthanum Zirconate // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 204. P. 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.031>
4. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Sobhari A., Zinatloo-Ajabshir Z. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 767. P. 1164–1185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.198>
5. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear Waste Disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 5949–5971. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
6. Zhou D., Mack D.E., Bakan E., Mauer G., Sebold D., Guillon O., Vaßen R. Thermal Cycling Performances of Multilayered Yttria-stabilized Zirconia/Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 2048–2061. <https://doi.org/10.1111/jace.16862>
7. Караулов А.Г., Зоз Е.И., Шляхова Т.М. Структура и свойства огнеупоров на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния // *Огнеупоры и техническая керамика.* 1996. № 3. С. 12–16.
8. Diaz-Guillen J.A., Fuentes A.F., Diaz-Guillen M.R., Almanza J.M., Santamaria J., Leon C. The Effect of Homovalent A-Site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ // *J. Power. Sources* 2009. V. 186. P. 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.106>
9. Pan W., Phillpot S.R., Wan C.L., Chernatynskiy A., Qu Z.X. Low Thermal Conductivity Oxides // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 37. P. 917–922. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
10. Diaz-Guillen J.A., Dura O.J., Diaz-Guillen M.R., Bauer E., Lopez de la Torre M.A., Fuentes A.F. Thermophysical Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.146>
11. Wang C., Guo L., Zhang Y., Zhao X., Ye F. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 -Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10730–10735. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.008>
12. Subramanian M., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide Pyrochlores – a Review // *Prog. Solid State Chem.* 1983. V. 15. № 2. P. 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
13. Kong S.L., Karatcheviseva I., Gregg D.J., Blackford M.G., Holmes R., Triani G. $Gd_2Zr_2O_7$ and $Nd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore Prepared by Aqueous Chemical Synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 3273–3285. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.011>
14. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain Size Effect on the Electrical Properties of Nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 813. 152221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152221>
15. Li W., Zhang K., Xie D., Deng T., Luo B., Zhang H., Huang X. Characterizations of Vacuum Sintered $Gd_2Zr_2O_7$ Transparent Ceramics Using Combustion Synthesized Nanopowder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. P. 1665–1670. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.007>
16. Yang Y., Huang Z., Shi C., Duan J., Cheng G., Wang H., Wu D., Qi J., Lu T. Liquid-Solid-Solution Synthesis of Ultrafine $Gd_2Zr_2O_7$ Nanoparticles with Yield Enhancement // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 1216–1219. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.254>

17. *Zhong F., Zhao J., Shi L., Xiao Y., Cai G., Zheng Y., Long J.* Alkaline-Earth Metals-Doped Pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ as Oxygen Conductors for Improved NO_2 Sensing Performance // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. 4684. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04920-1>
18. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Kuznetsov N.T.* Synthesis of Finely Dispersed $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ Oxides // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. P. 17–18. doi: m.2013.01.005 <https://doi.org/10.1016/j.menco>
19. *Попов В.В., Зубавичус Я.В., Мениушенков А.П., Яро-славцев А.А., Кулик Э.С., Петрунин В.Ф., Коровин С.А., Трофимова Н.Н.* Баланс ближнего и дальнего порядка в нанокристаллических порошках $Gd_2Zr_2O_7$ с флюорито-пирохлорной структурой // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 4. С. 431–438. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1404014X>
20. *Jiang L., Wang C., Wang J., Liu F., You R., Lv S., Zeng G., Zijie Yang, He J., Liu A., Yan X., Sun P., Zheng J., Lu G.* Pyrochlore Ca-Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Solid State Electrolyte Type Sensor Coupled with ZnO Sensing Electrode for Sensitive Detection of HCHO // *Sens. Actuators, B.* 2020. V. 309. 127768. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127768>
21. *Tang Z., Huang Z., Qi J., Guo X., Han W., Zhou M., Peng S., Lu T.* Synthesis and Characterization of $Gd_2Zr_2O_7$ Defect-Fluorite Oxide Nanoparticles via a Homogeneous Precipitation-solvothermal Method // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 54980–54985. <https://doi.org/10.1039/C7RA11019G>
22. *Liu S., Jiang K., Zhang H., Liu Y., Zhang L., Su B., Liu Y.* Nano-nano Composite Powders of Lanthanum-Gadolinium Zirconate and Gadolinia-Stabilized Zirconia Prepared by Spray Pyrolysis // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 232. P. 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.05.044>
23. *Mandal B.P., Tyagi A.K.* Preparation and High Temperature-XRD Studies on a Pyrochlore Series with the General Composition $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 437. P. 260–263. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.093>
24. *Liu Z.G., Ouyang J.H., Zhou Y., Xia X.L.* Effect of Ti Substitution for Zr on the Thermal Expansion Property of Fluorite-Type $Gd_2Zr_2O_7$ // *Mater. Des.* 2009. V. 30. P. 3784–3788. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.01.030>
25. *Yang J., Shu X., Luo F., Wang L., Gu Y., Wu J., Liu X.* Solubility of Sr^{2+} in the $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics via Appropriate Occupation Designs // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 808. 151563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.275>
26. *Patwe S.J., Tyagi A.K.* Solubility of Ce^{4+} and Sr^{2+} in the Pyrochlore Lattice of $Gd_2Zr_2O_7$ for Simulation of Pu and Alkaline Earth Metal // *Ceram. Int.* 2006. V. 32. P. 545–548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.04.009>
27. *Kennedy B.J., Zhou Q., Avdeev M.* Neutron Diffraction Studies of $Gd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1695–1698. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.04.003>
28. *Sattonnay G., Moll S., Thome L., Decorse C., Legros C., Simon P., Jagielski J., Jozwik I., Monnet I.* Phase Transformations Induced by High Electronic Excitation in Ion-Irradiated $Gd_2(Zr_xTi_{1-x})_2O_7$ Pyrochlores // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. 103512. <https://doi.org/10.1063/1.3503452>
29. *Hu Q., Zeng J., Wang L., Shu X., Shao D., Zhang H., Lu X.* Helium Ion Irradiation Effects on Nd and Ce Co-Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore Ceramic // *J. Rare Earth.* 2018. V. 36. P. 398–403. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.11.005>
30. *Хайнике Г.* Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.
31. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
32. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий /* Под ред. Авакумова Е.Г. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. 342 с.
33. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
34. *Бутягин П.Ю.* Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 12. С. 1031–1043.
35. *Moreno K.J., Fuentes A.F., García-Barriocanal J., León C., Santamaría J.* Mechanochemical Synthesis and Ionic Conductivity in $Gd_2(Sn_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($0 \leq y \leq 1$) Solid Solution // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.036>
36. *Fuentes A.F., Montemayor S.M., Maczka M., Lang M., Ewing R.C., Amador U.* Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 12093–12105. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01665>
37. *Калинкин А.М., Калинкина Е.В., Залкинд О.А., Васильева Т.Н.* Влияние механической активации на реакционную способность оксидов редкоземельных элементов и иттрия // *Журн. прикл. химии.* 2004. Т. 77. № 10. С. 1610–1617.
38. *Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J.* Hot Pressing of Gadolinium Zirconate Pyrochlore // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 2015–2021. doi: int.2014.09.114 <https://doi.org/10.1016/j.ceram>
39. *Kalinkin A.M., Nevedomskii V.N., Kalinkina E.V., Balyakin K.V.* Milling Assisted Synthesis of Calcium Zirconate $CaZrO_3$ // *Solid State. Sci.* 2014. V. 34. P. 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.06.002>
40. *Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н.* Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата стронция с применением механоактивации // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 4. С. 596–602.
41. *Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н.* Твердофазный синтез нанокристаллического $BaZrO_3$ с применением механоактивации // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 5. С. 498–504. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17050116>
42. *Калинкин А.М., Усольцев А.В., Калинкина Е.В., Неведомский В.Н., Залкинд О.А.* Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с при-

- менением механоактивации // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 10. С. 1597–1604.
43. Химическая энциклопедия. Т. 1 / Гл. ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988. С. 450.
 44. Химическая энциклопедия. Т. 5 / Гл. ред. Зефиоров Н.С. М.: Сов. энциклопедия, 1998. С. 387.
 45. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 8. С. 107–137.
 46. Dassuncao L.M., Giolito I., Ionashiro M. Thermal Decomposition of the Hydrated Basic Carbonates of Lanthanides and Yttrium // *Thermochim. Acta*. 1989. V. 137. P. 319–330.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87224-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87224-7)
 47. Gaspar R.D.L., Mazali I.O., Sigoli F.A. Particle Size Tailoring and Luminescence of Europium(III)-doped Gadolinium Oxide Obtained by the Modified Homogeneous Precipitation Method: Dielectric Constant and Counter Anion Effects // *Colloids Surf., A*. 2010. V. 367. P. 155–160.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.003>
 48. Caro P., Lemaitre-Blasse M. Hydroxycarbonates de Terres Rares $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(3-x)}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Terres Rares) // *C. R. Acad. Sci*. 1969. № 269. P. 687–619.
 49. Phillippi C.M., Mazdiyasi K.S. Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs // *J. Am. Ceram. Soc.* 1971. V. 54. P. 254–258.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12283.x>
 50. Adachi G., Imanaka N. The Binary Rare Earth Oxides // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1479–1514.
<https://doi.org/10.1021/cr940055h>
 51. Zinkevich M. Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. P. 597–647.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
 52. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows—Database on Thermodynamic Properties and Related Software // *Calphad*. 1999. V. 23. № 2. P. 173–180.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1)
 53. Корнеев В.П., Глушкова В.Б., Келер Э.К. Теплоты образования цирконатов редкоземельных элементов // *Неорган. материалы*. 1971. Т. 7. № 5. С. 886–887.
 54. Helean K.B., Begg B.D., Navrotsky A., Ebbinghaus B., Weber W.J., Ewing R.C. Enthalpies of Formation of $\text{Gd}_2(\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x)\text{O}_7$ Pyrochlores // *MRS Proc.* 2000. V. 663. P. 691–697.
<https://doi.org/10.1557/PROC-663-691>
 55. Bolech M., Cordfunke E.H.P., van Genderen A.C.G., van der Laan R.R., Janssen F.J.J.G., van Miltenburg J.C. The Heat Capacity and Derived Thermodynamic Functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K // *J. Phys. Chem. Solids*. 1997. V. 58. P. 433–439.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(06\)00137-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(06)00137-5)
 56. Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M., Krupa J.-C., van Genderen A.C.G., van Miltenburg J.C., Wastin F. The Low-temperature Heat Capacity of Some Lanthanide Zirconates // *J. Chem. Thermodyn.* 2004. V. 36. P. 609–618.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.03.017>
 57. Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. № 6. С. 710–720.
 58. Lehmann H., Pitzer D., Pracht G., Vassen R., Stöver D. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-element Zirconate System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 1338–1344.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>

УДК 544.344.015.4:546.723-36:537.531

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III) В СВЧ-ПОЛЯХ И ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТИТА

© 2021 г. О. Н. Каныгина¹, А. Г. Четверикова¹, М. М. Филяк^{1, *}, А. А. Юдин¹

¹Оренбургский государственный университет, пр. Победы, 13, Оренбург, 460018 Россия

*e-mail: filyak@mail.ru

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принята к публикации 15.09.2020 г.

Изучены физико-химические превращения частиц моноклинного кристаллогидрата хлорида железа(III) в СВЧ-полях. СВЧ-активацию проводили на воздухе в два этапа: сначала в течение 5 мин при мощности 300 Вт, затем 2 мин при 400 Вт. Оптико-физическими методами обнаружено, что изменились цвет, форма частиц и качество их поверхности. Рентгенофазовым методом установлено, что прошли интенсивные фазовые превращения. В результате протекания серии химических реакций кристаллогидрат $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ превратился в новую фазу – гетит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$; более 15% объема частиц аморфизировалось.

Ключевые слова: кристаллогидрат хлорида железа(III), СВЧ-активация, химические реакции, фазовые превращения, гетит

DOI: 10.31857/S0002337X21020081

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что минералы железа являются активными сорбентами микроэлементов в почвах. Обладая переменным зарядом поверхности, зависящим от pH, они способны поглощать микроэлементы как в катионной, так и в анионной формах. В частности, гетит является эффективным сорбентом мышьяка As(V) и его соединений, прочно удерживая их на своей поверхности. Процессы структурных превращений в соединениях переходного 3d-металла (железа), которые могут быть инициированы высокочастотными электромагнитными полями, изучены слабо, несмотря на то что железо является одним из самых важных металлов в природных структурах.

Микроволновое облучение является перспективной альтернативой традиционному нагреву при осуществлении процессов спекания, дегидратации, разложения солей и гидроксидов, синтеза многокомпонентных соединений. СВЧ-излучение в десятки и сотни раз ускоряет многие химические реакции и фазовые превращения, снижая в большинстве случаев температуры этих процессов и, что особенно важно, исключая загрязнение “рабочих” компонентов примесями.

Авторы исследования [1] утверждают, что молекулы воды, содержащиеся в элементарных ячейках кристаллогидратов солей металлов, обладающие значительным дипольным моментом, способны к переориентации и вращению при ин-

тенсивном поглощении микроволнового излучения. В частности, разложение кристаллогидратов d-элементов в микроволновом поле с образованием оксидов начинается до удаления из системы всей содержащейся в ней воды.

Общая теория взаимодействия высокочастотного электромагнитного поля с веществом в основном разработана [1–3]. Тем не менее, физико-химические процессы, сопровождающие микроволновую обработку конкретных химических соединений, сложно прогнозировать из-за изменения их диэлектрической проницаемости, теплопроводности, а также химических реакций и фазовых превращений, протекающих в процессе СВЧ-обработки. В настоящее время СВЧ-излучение широко применяют как способ повышения реакционной способности конденсированных сред и скорости твердофазных превращений [4].

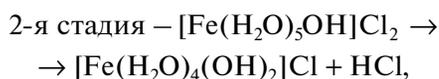
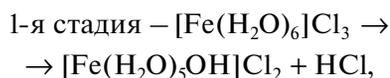
С этой точки зрения представляет несомненный теоретический и практический интерес поведение кристаллогидрата хлорида железа при СВЧ-активации, которое практически не изучено.

Новизна и оригинальность работы заключаются в изучении возможности получения гетита путем СВЧ-активации частиц кристаллогидрата хлорида железа(III).

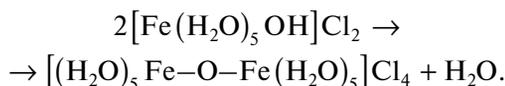
Известно [5], что в определенных условиях в результате протекания химических реакций с участием молекул воды во внутренней координационной сфере возможно образование оксигид-

роксида железа(III) α -FeO(OH) (гетита). При рассмотрении топохимических реакций, протекающих в кристалле хлорного железа под воздействием микроволнового излучения, выявлено несколько промежуточных состояний, приводящих к образованию гетита [6].

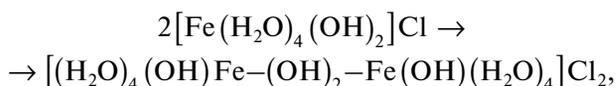
1. Димеризация хлорного железа с последующим разложением димеров:



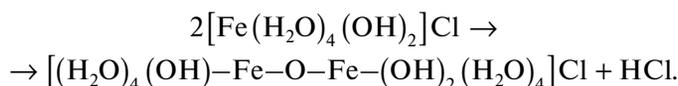
при этом вероятны процессы полимеризации с образованием димеров, содержащих оксомостики:



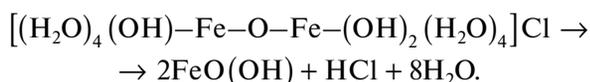
На третьей стадии возможно образование димеров, соединенных двумя μ -ОН-группами



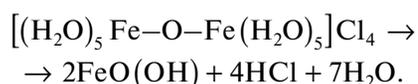
или димеризация с помощью оксомостики



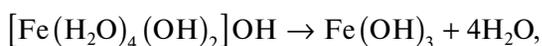
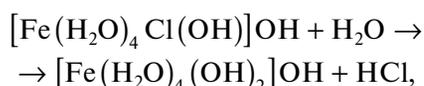
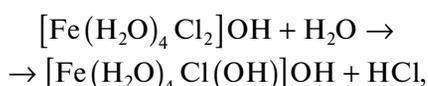
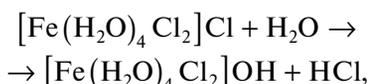
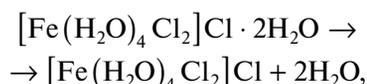
Полученный димер способен разлагаться с образованием мегагидроксида железа FeO(OH); разложение сопровождается выделением хлороводорода



Разлагаться также способен и димер, содержащий оксомостики, возможное образование которого описано на второй стадии



2. Мономерный гидролиз с возникновением равновесий между Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, FeO^+ , протекание которого более вероятно в исследуемых условиях ввиду температуры системы более 100°C и сильноокислой среды [7]:



При дальнейшем микроволновом воздействии полученный гетит в процессе дегидратации спо-

способен к превращению в лепидокрокит и магнетит [8].

Процессы структурообразования, протекающие в порошках кристаллогидрата хлорида железа под действием СВЧ-излучения, происходят на трех масштабных уровнях: миллиметровом, микронном и наноразмерном. Изучение влияния воздействия микроволнового излучения на степень и динамику структурных изменений в порошках кристаллогидрата хлорида железа на каждом из уровней требует системного подхода, включающего методы рентгенофазового анализа, фрактальной параметризации и колориметрической градации.

Цель работы – выявление закономерностей химических и фазовых превращений в частицах хлоргидрата железа(III) при микроволновом воздействии и исследование полученных структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования выбран сертифицированный порошок кристаллогидрата хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” с размерами частиц менее 20 мкм. Порошковые пробы подвергали СВЧ-активации с частотой 2.45 ГГц в два этапа: в течение 5 мин при мощности излучения 300 Вт и далее 2 мин при 400 Вт. Источником поля служила микроволновая система с магнетроном [9]. Образцы размещали слоем толщиной 5 мм на плоской подложке, установленной на вращающейся пластине для усреднения условий нагрева. Пробы до и после двух этапов СВЧ-облучения обозначены соответственно А0, А1 и А2. Температуру образцов проб А1 и А2 измеряли с помощью инфракрасного пирометра Руго-1 (рабочий диапазон 20–900°C, погрешность измерения $\pm 2^\circ\text{C}$). В процессе микроволновой обработки она составляла соответственно

130 ± 10 и 140 ± 10 °С. Средние значения эффективных диаметров частиц оценивали с помощью анализатора размеров объектов типа Photocolor Compact.

Первичная информация о структурных превращениях в кристаллогидрате хлорида железа(III) получена путем рентгенофазового анализа проб А0, А1 и А2. Рентгенографические исследования образцов проводили на минидифрактометре МД10 в режиме фокусировки Брегга–Брентано в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$. Дифракционный спектр снимали в интервале углов от 16° до 120° с шагом 0.05° по шкале 2θ с записью результатов в цифровом формате. Среднеквадратичное отклонение угловой координаты одного и того же дифракционного пика составило не более 0.02° по шкале 2θ. Для обработки данных использовали программу LookPDF, с помощью которой проводили расшифровку дифрактограмм на основе данных картотеки ICDD.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в химически чистых веществах, которые служат маркерами тонкоструктурных изменений, происходящих в кристаллитах, оценивали по уширению рентгеновских максимумов в соответствии с современными методиками, предложенными в работе [10], по формуле

$$D_{hkl} = 0.94\lambda / (\sigma \cos \theta_{hkl}), \quad (1)$$

где σ – полуширина линии, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – брегговский угол отражения.

Для математической обработки дифрактограмм, разрешения перекрывающихся рефлексов и точного определения их положения в работе использовали графическую интерпретацию вейвлет-преобразования – линии локальных экстремумов (скелетоны) [11]. На них расположены центры тяжести истинных рефлексов. Идентификация дифракционных пиков с помощью вейвлет-коэффициентов, согласно [12], продемонстрировала высокую чувствительность алгоритма.

Анализ микроструктуры частиц порошка осуществляли оптико-математическими методами, включая мультифракционную параметризацию, подробно описанную в работах [13, 14]. Привлечение таких методов исследования конденсированных сред дало значительный объем дополнительной информации о процессах структурообразования, позволило выявить и количественно сравнить визуально неразличимые структурные изменения.

Мультифрактальные параметры – фрактальную размерность D , показатель меры заполнения пространства фрактальной структурой; лакунарность Λ как меру несплошности (пористости) и параметр однородности f_q – рассчитывали по стандартным методикам [15, 16].

Изменения, происходящие на миллиметровом уровне, анализировали путем оценки вариации цветовых параметров [17, 18] системы CIE – $L^*a^*b^*$, отражающих вклад четырех основных цветов для оксидов железа: красноту, зеленость, синеву и желтизну. Система зарекомендовала себя в качестве информативной при анализе цвета почв, содержащих (гидр)оксиды железа [19].

Разработанная и апробированная авторами [20] методика позволила выразить цвет исследуемого вещества одним числом – “параметром краснотности” $R(a^*b^*)$, определяемым по эмпирическому уравнению

$$R(a^*, b^*) = a^* \frac{\sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}}{7b^*}. \quad (2)$$

Параметры $+a^*$ и $-a^*$ характеризуют красноту и зеленость объекта, $+b^*$ и $-b^*$ – соответственно желтизну и синеву [20].

Изображения поверхностей проб получали с помощью типового микроскопа с цифровым окуляром высокого разрешения в диапазоне увеличений от 10 до 1000 крат. Значения, необходимые для оценки параметров a^* и b^* , определяли с помощью программы ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе исследования обнаружено, что при СВЧ-активации частиц кристаллогидрата хлорида железа(III) произошли значительные изменения в их фазовом и химическом составе, морфологии. Потеря массы составила более 45%. Рядом с облучаемой пробой поместили вату, пропитанную аммиаком; “дымок” хлорида аммония подтвердил выделение HCl как одного из продуктов реакции на первых двух стадиях.

В результате воздействия высокочастотного электромагнитного поля в веществе произошли фазовые превращения. Дифрактограммы порошков $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до и после СВЧ-обработок приведены на рис. 1. Визуальный сравнительный анализ дифрактограмм показал наличие фазовых изменений, произошедших во время воздействия микроволнового излучения. Анализ рентгенограмм с помощью традиционных методик позволил однозначно идентифицировать около 60% пиков при удовлетворительном согласии с данными картотеки ICDD. В результате воздействия СВЧ-поля доля аморфных фаз, определенная по соотношению интенсивностей гало и ближайшей характеристической линии, увеличилась с 35% (проба А0) до 50–52% в пробах А1 и А2, возможно, за счет образования “желтого стекла” при кристаллизации расплавленного хлорного железа.

Выявить все дифракционные максимумы из общего спектра, уточнить их положение и разрешить мультиплетные пики удалось в процессе вейвлет-

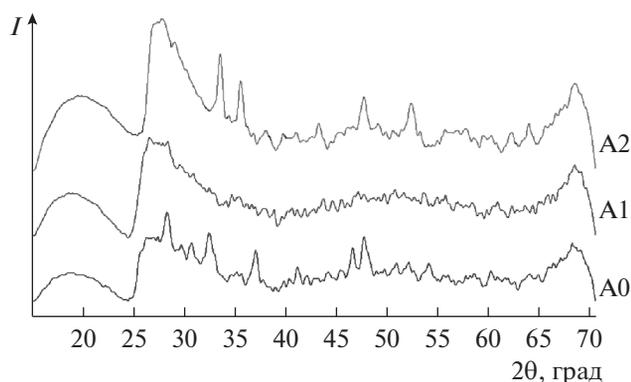


Рис. 1. Совмещенные фрагменты дифрактограмм порошков хлоридрата железа до и после воздействия СВЧ-поля в диапазоне углов $16^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

анализа дифрактограмм. Результат вейвлет-преобразования рентгенограмм (рис. 1) в скелетоны с идентификацией пиков, принадлежащих конкретным фазам, проиллюстрирован рис. 2.

На рис. 2а видно, что в пробе А0 все 16 линий принадлежали одной кристаллической фазе – кристаллогидрату хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с молекулярной массой 270.3 а. е. м. Температуры плавления и кипения этой фазы соответственно равны 306 и 315°C . Элементарная моноклинная ячейка имела следующие параметры, нм: $a = 1.1183$, $b = 0.7029$ и $c = 0.5952$, угол $\beta = 100.47^\circ$.

В пробе А1 (рис. 2б) наблюдали две кристаллические фазы. Некоторые дифракционные максимумы, например с $d = 0.3013$, 0.2426 и 0.1998 нм, можно отнести одновременно к обеим фазам: $\alpha\text{-FeO(OH)}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Объемная доля кристаллогидрата хлорида железа составила менее 40%. Больше 60% объема кристаллических частиц отнесено к метагидроксиду железа – гетиту $\alpha\text{-FeO(OH)}$, имеющему ромбическую элементарную ячейку с параметрами, нм: $a = 0.4643$, $b = 0.9941$ и $c = 0.3032$ [21]. Средние размеры ОКР в частицах всех проб составили около 7 нм, что коррелирует с результатами, представленными в работе [22].

На первом этапе объемное поглощение энергии при СВЧ-активации способствовало разрушению димера, в результате чего происходила частичная дегидратация вещества и выделение газообразного хлороводорода по всему реакционному объему. Образовалось большое число зародышей, состав которых можно выразить формулой $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, где $x < 1$. При $x = 1$ указанная фаза перешла в $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (гетит), вкрапления которого были видны после окончания выделения HCl .

Частичное фазовое превращение $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в метагидроксид $\alpha\text{-FeO(OH)}$ могло быть обусловлено способностью хлорного железа к поглощению уходящей кристаллизационной воды (сред-

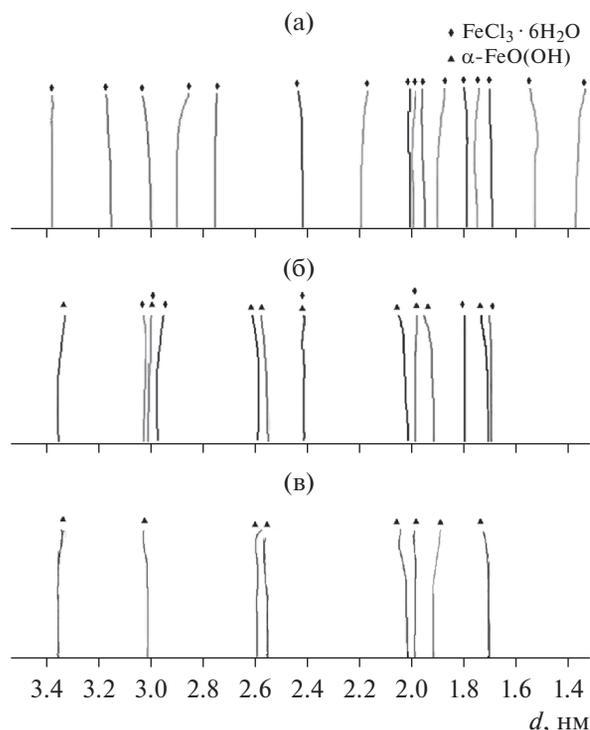


Рис. 2. Скелетоны, полученные в результате вейвлет-преобразования дифрактограмм проб А0 (а), А1 (б), А2 (в).

ство к “расплыванию”), а также тем, что при данном режиме СВЧ-обработки молекулы кристаллизационной воды были активированы не полностью.

Второй этап СВЧ-воздействия обеспечил подвод необходимого количества энергии для завершения физико-химических процессов в порошковом слое. В итоге кристаллическая часть пробы А2 оказалась однофазной (рис. 1). Стерические проблемы были преодолены благодаря тонкому слою мелкодисперсных частиц.

Результаты рентгенофазового анализа указали на высокую вероятность изменений морфологических параметров частиц, обусловленных фазовыми превращениями.

Морфологические изменения в частицах $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прошедшие под воздействием СВЧ-излучения, подтверждены методами фрактального анализа их оптических изображений.

Расчет фрактальных параметров – фрактальной размерности D , параметров лакунарности Λ и однородности f_q – проводили, используя функции мультифрактального спектра и спектра обобщенных размерностей Реньи [13, 14]. Значения фрактальных параметров приведены в табл. 1.

После СВЧ-воздействия излучения мощностью 300 Вт в течение 5 мин фрактальная размерность изображения пробы А1 практически не изменилась, а А2 – значительно выросла, т.е. поверх-

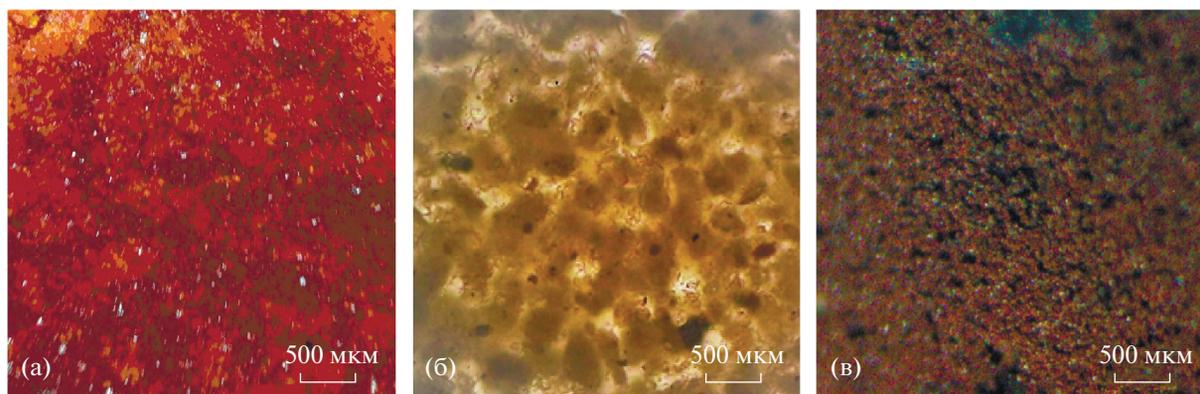


Рис. 3. Изображение частиц порошка $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с размерами частиц менее 20 мкм: а – в исходном состоянии (A0); б, в – после СВЧ-активации (A1, A2).

ность частиц стала более развитой, извилистой. Лакуарность выросла после 1-го этапа примерно в 5 раз, а после 2-го – в 10 раз. Это говорит об образовании рыхлой структуры. Извилистая поверхность (параметр D) и пористая структура (параметр Λ) указывают на потенциально высокие адсорбционные свойства гетита, полученного путем микроволнового нагрева.

Параметр однородности f_q достиг максимальных значений для пробы A1, незначительно снизившись для A2. Следовательно, после СВЧ-воздействия частицы стали морфологически более однородными.

Исходный порошок был представлен полупрозрачными полиэдрическими (равноосными) частицами со средним размером менее 20 мкм, часть из которых коалесцировала (рис. 3а). После первого этапа воздействия СВЧ-излучения наблюдали около 10% этих же частиц. Дополнительно появились коричневые ограниченные частицы размерами менее 10 мкм, расположенные, как правило, в центрах полупрозрачных глобул размерами более 100 мкм, образовавших практиче-

ски непрерывную матрицу на фоне прозрачной стеклофазы (рис. 3б). На рис. 3в показаны землистые кристаллы бурого цвета со средними эффективными диаметрами около 5 мкм, образовавшиеся на втором этапе микроволнового нагрева.

На миллиметровом уровне фазовые превращения проявились количественными изменениями цветовых параметров частиц порошка $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Результаты сравнительного колориметрического анализа приведены в табл. 2. Установлено соотношение между краснотой и желтизной (гидр)оксидов железа. Светлота L^* после СВЧ-активации практически не меняется, поскольку кристаллы гидрохлорида железа и гетита имеют близкие значения коэффициентов отражения. Параметр красноты $R(a^*b^*)$ снижается почти в 2 раза: красно-охристый цвет гидрохлорида железа поменялся на бурый гетита. Определяющим цветовым параметром являлась желтизна: чем больше ее значение, тем выше содержание гетита в смеси [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На первом этапе воздействия СВЧ-поля мощностью 300 Вт на воздухе в частицах порошка кристаллогидрата хлорида железа(III) произошли существенные фазовые и морфологические превращения:

во-первых, более 60% исходной фазы превратилось в новую фазу – гетит $\alpha\text{-FeO(OH)}$, доля аморфных фаз увеличилась на 15%;

во-вторых, изменились цвет, форма частиц и качество их поверхности.

На втором этапе СВЧ-активации (мощность 400 Вт, 2 мин) фазовые превращения кристаллогидрата хлорида железа в гетит завершились.

В процессе СВЧ-активации частиц кристаллогидрата хлорида железа(III), по-видимому, ключевую роль сыграли диполи воды, входящие в решетку; при этом способность молекул воды к переори-

Таблица 1. Фрактальные параметры порошковых проб

Образец	D	Λ	f_q
A0	2.9295	0.0201	0.3387
A1	2.9116	0.0926	1.3428
A2	2.9838	0.2134	1.1530

Таблица 2. Колориметрические параметры частиц проб A0, A1 и A2

Образец	L^*	a^*	b^*	$R(a^*b^*)$
A0	28.67	10.46	26.89	1.60
A1	29.43	9.19	31.32	1.37
A2	30.86	6.61	39.73	0.96

ентации проявилась при умеренной температуре, когда вещество активно поглощало энергию микроволнового излучения.

Авторы считают полученные результаты полезными для поиска оптимальных режимов СВЧ-воздействия на тонкодисперсные порошки кристаллогидрата хлорида железа(III) с целью повышения выхода гетита, не содержащего посторонних примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д.* Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 5. С. 435–453.
2. *Николаенко И.В., Штин А.П., Швейкин Г.П.* Получение оксидов титана и циркония путем взаимодействия СВЧ излучения с их гидроксидами // Тез. докл. XXII Междунар. конф. “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество” Эльбрус (1–6 марта). 2007. С. 64–65.
3. *Швейкин Г.П., Николаенко И.В.* Способ получения ультра-нанодисперсного порошка оксида переходного металла или смеси оксидов переходных металлов: Патент № 2337791, 10 ноября 2008.
4. *Жужгов А.В., Криворучко О.П., Ларина Т.В., Ищенко А.В., Исупова Л.А.* Синтез 2D-высокодисперсных алюмокобальтовых оксигидроксидных соединений на основе продуктов СВЧ-активации кристаллического гибсита // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 4. С. 411–420. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1904016X>
5. *Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф., Юсупов Р.А.* Математическое моделирование равновесий в системах $\text{Fe(II), SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ (I); $\text{Fe(II), SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$, NH_3 (II); $\text{Fe(II) - Al(III) - H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ (III) для оптимизации синтеза гетероядерных соединений // *Вестн. Казанского технол. ун-та*. 2008. № 6. С. 1–24.
6. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.
7. *Arden T.V.* The Hydrolysis of Ferric Iron in Sulphate Solution // *J. Chem. Soc.* 1951. P. 350–363. <https://doi.org/10.1039/JR9510000350>
8. *Rigneau R., Bellon K., Zahreddine I., Stuerger D.* Microwave Flash-Synthesis of Iron Oxides Nanoparticles // *Eur. Phys. J.: Appl Phys.* 1999. V. 7. № 1. P. 41–43. <https://doi.org/10.1051/epjap:1999197>
9. *Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Филяк М.М., Огерчук С.А.* Структурно-морфологические особенности монтмориллонита, обработанного высокочастотным микроволновым полем // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 3. С. 5–12. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2019-3-5-12>
10. *Бузимов А.Ю., Кульков С.Н., Gömze L.A., Géber R., Kocserha I.* Влияние механической обработки на структуру и свойства природного цеолита // *Перспективные материалы*. 2018. № 4. С. 31–39. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-4-31-39>
11. *Каныгина О.Н., Филяк М.М., Четверикова А.Г.* Фазовые превращения в природной глине, обусловленные воздействием микроволнового излучения в воздушной и влажной средах // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 9. С. 955–960.
12. *Gregoire J.M., Dale D.B., Van Dover R.B.* A Wavelet Transform Algorithm for Peak Detection and Application to Powder X-ray Diffraction Data // *Rev. Sci. Instrum.* 2011. V. 82. № 1. P. 015105–015103. <https://doi.org/10.1063/1.3505103>
13. *Chetverikova A.G., Filyak M.M., Kanygina O.N.* Evolution of Phase Morphology in Dispersed Clay Systems under the Microwave Irradiation // *Cerâmica*. 2018. V. 64. № 371. P. 367–372. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643712354>
14. *Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Филяк М.М., Огерчук С.А.* Фрактальный подход к анализу поверхностей керамических материалов // *Стекло и керамика*. 2015. № 12. С. 11–16.
15. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы: пер. с англ. М.: Ин-т компьютерных исслед., 2002. 656 с.
16. *Встовский Г.В.* Элементы информационной физики. М.: МГИУ, 2002. 260 с.
17. *Четверикова А.Г., Каныгина О.Н.* Метод колориметрической градации в RGB-пространстве как способ регистрации структурных изменений в керамическом материале // *Измерительная техника*. 2016. № 6. С. 44–47.
18. *Khoiroh L.M., Al-Chabib M.N., Prasetyo A.* Synthesis and Characterization of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) from Lathe Waste Using Co-precipitation -calcination Method // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 578. Article 012004.2019 IOP <https://doi.org/10.1088/1757-899X/578/1/012004>
19. *Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Кожева А.В., Сагтаев Э.Ф., Власов М.Н.* Влияние железосодержащих пигментов на цвет почв на аллювиальных отложениях Средне-Камской равнины // *Почвоведение*. 2007. № 3. С. 318–330.
20. *Водяницкий Ю.Н., Кириллова Н.П.* Использование системы CIE-L*a*b* для характеристики цвета почв // *Почвоведение*. 2016. № 11. С. 1337–1346.
21. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Weinheim: Wiley, 2003. 703 p.
22. *Manceau A., Drits V.A.* Local Structure of Ferrihydrite and Ferrihydrite by EXAFS Spectroscopy // *Clay Miner.* 1993. V. 28. P. 165–184. <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.01>

УДК 666.6154-31

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ/КОРУНД, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТ СТРОНЦИЯ

© 2021 г. Л. И. Подзорова¹, *, А. А. Ильичёва¹, О. И. Пенькова¹,
О. С. Антонова¹, А. С. Баикин¹, В. П. Сиротинкин¹

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

*e-mail: lpodzorova@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 06.10.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

На основе порошков, синтезированных гидролизным золь–гель-методом, получены трехфазные керамические композиционные материалы, состоящие из корунда, гексаалюмината стронция и твердых растворов тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия [3Y-TZP], церия [12Ce-TZP] и иттербия [3Yb-TZP]. Показано влияние катионов, стабилизирующих тетрагональный диоксид циркония, на микроструктуру материалов. Выявлено, что композиты с матрицей [Yb-TZP], обладающие более тонкозернистой микроструктурой, имеют более высокие прочностные показатели (прочность при изгибе до 850 МПа, K_{Ic} до 11.3 МПа м^{1/2}).

Ключевые слова: золь–гель-метод, фазообразование, микроструктура, прочность

DOI: 10.31857/S0002337X2102010X

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты, включающие фазу тетрагонального диоксида циркония (TZP), являются в настоящее время востребованными материалами для изделий технического и медицинского назначения [1–4]. Тем не менее, продолжают исследования и разработки композитов на основе данных систем, направленные на достижение более высоких эксплуатационных параметров. Для решения этой задачи предлагается ряд технологических подходов: например, использование высокодисперсных исходных порошков, введение в составы компонентов, регулирующих скорость роста кристаллитов, различные способы обработки шихты, стимулирующие достижение плотноспеченного состояния керамики [5–8].

Наличие в составе композитов фазы TZP определяет их повышенную устойчивость к хрупкому разрушению, обусловленную эффектом трансформационного упрочнения, связанного с особенностями полиморфных превращений диоксида циркония. Вместе с тем армирование микроструктуры композитов волокнами или кристаллитами (зернами) иного габитуса, чем основная фаза, также позволяет повысить данный параметр за счет реализации механизма дисперсионного упрочнения. По-

скольку такие включения выступают в роли препятствий распространения трещин, возникающих при нагрузках, увеличивая их ветвление, повышается расход энергии разрушения и возрастает устойчивость материала [9].

В публикациях [4, 10–12] оценено влияние гексаалюмината стронция ($SrAl_{12}O_{19}$), формирующегося *in situ* в процессе спекания в виде длиннопризматических кристаллитов, на механические свойства композитов $Al_2O_3/[Y-TZP]$. В работах [13, 14] показано, что в процессе спекания исходных нанопорошков, включающих Al_2O_3 и тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами церия [Ce-TZP], при введении щелочноземельных элементов (Mg, Ca) происходит образование сложных гексаалюминатов, формула которых коррелирует с минералом хибонитом $(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$. Указанные гексаалюминаты оказывают различное воздействие на механические свойства композитов. В работе [15] показано, что введение SrO в $Al_2O_3/[Yb-TZP]$ и $Al_2O_3/[Ce-TZP]$ инициирует образование простого гексаалюмината $SrAl_{12}O_{19}$, но не определено его влияние на механические характеристики материалов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния совместного присутствия фаз корунда,

Таблица 1. Размерные характеристики порошков

Порошок	Yb	Y	Ce
$S_{уд}$, м ² /г (± 1)	21	18	28
D , нм (± 1)	42	55	37

Таблица 2. Характеристики полученных композитов

Керамика	Yb	Y	Ce
$P_{откр}$, % (± 0.01)	0.04	0.05	0.03
$\rho_{отн}$, % (± 0.1)	98.7	98.6	99.5
$d_{глоб}$, нм	200–300	400–700	700–1500
$d_{ромбоэдр}$, нм	500–700	400–700	500–800
$A \times L$, нм (± 5)	250×1500	500×1500	400×1200

Примечание. $d_{глоб}$ – размеры глобулярных зерен, $d_{ромбоэдр}$ – размеры ромбоэдрических зерен, $A \times L$ – размеры длинно-призматических зерен.

[Y-TZP], [Yb-TZP], [Ce-TZP] и SrAl₁₂O₁₉, сформированных в процессе термообработки синтезированных нанопорошков, на зерновой состав и механические характеристики композитов TZP/Al₂O₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные порошки синтезировали золь–гель-методом из смеси 1М растворов солей ZrOCl₂, Al(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Y(NO₃)₃, Yb(NO₃)₃, Sr(NO₃)₂ раствором аммиака по методике, изложенной в публикациях [14, 15]. Исходные реактивы имели степень чистоты “х. ч.”. Гелеобразные осадки высушивали при температуре 180°C, а затем ксерогели термообработывали при температуре 950°C. В работе рассмотрены составы (мол. %): 20Al₂O₃, 79 тетрагонального диоксида циркония (TZP), стабилизированного катионами иттрия (3%) [3Y-TZP], церия (12%) [12Ce-TZP] и иттербия (3%) [3Yb-TZP], и 1 SrO. Количество стабилизирующих компонентов соответствует областям существования тетрагональной формы диоксида циркония согласно двойным диаграммам состояния [16–18]. Согласно данным [19], 1% SrO достаточно для формирования фазы гексаалюмината стронция. Экспериментальные образцы порошков и композитов обозначали по катионам, стабилизирующим фазу TZP: Y, Ce, Yb.

Порошки компактировали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе (50 т) при удельном давлении 200 МПа.

Спекание компактов порошков проводили в режиме непрерывного нагрева в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде при температуре 1600°C в течение 1 ч. Относительную

плотность и пористость композитов определяли по методу гидростатического взвешивания.

Удельную поверхность синтезированных порошков оценивали с помощью метода БЭТ (анализатор TriStar-3000). Средние размеры индивидуальных частиц (D) оценивали по формуле

$$D = 6000/(S_{уд}\rho).$$

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku (Япония) (CuK α -излучение, никелевый фильтр, интервал углов $2\theta = 22^\circ$ – 65° , шаг сканирования 0.02°). Идентификацию фаз проводили по банку рентгенометрических данных PDF2.

Поверхность композитов изучали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU в режиме обратно-отраженных электронов (BSE).

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ P57749-2017, используя испытательную машину Instron 5581. Трещиностойкость (параметр K_{Ic}) рассчитывали, используя величину максимальной нагрузки при изгибе образцов с предварительно нанесенными надрезами.

Микротвердость рассчитывали по размеру отпечатка, полученного на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 2 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки всех составов имели высокую дисперсность, размеры индивидуальных частиц не превышали 55 нм (табл. 1).

После спекания заготовок были получены высокоплотные композиты, имеющие открытую пористость не более 0.05% (табл. 2). Максимальная относительная плотность (99.5%) достигнута в образцах с Ce.

На дифрактограммах, снятых с поверхности композитов всех составов, основной фазой является T -ZrO₂ (рис. 1). Малая величина массового коэффициента поглощения атомов алюминия определяет низкую интенсивность дифракционных пиков алюминийсодержащих фаз, что затрудняет их идентификацию на полной дифрактограмме [20]. При детальном анализе дифрактограмм в областях, отвечающих 100%-ным интенсивностям рефлексов фаз корунда и гексаалюмината стронция, – соответственно $2\theta = 43^\circ$ – 44° (PDF2, 82-1399) и $2\theta = 35.4^\circ$ – 36.8° (PDF2, 89-2505) – идентифицированы соответствующие рефлексы, что подтверждает наличие указанных фаз. Этот факт иллюстрируется графически на рис. 2, где приведены фрагменты дифрактограмм поверхности композитов с Y, Yb, Ce.

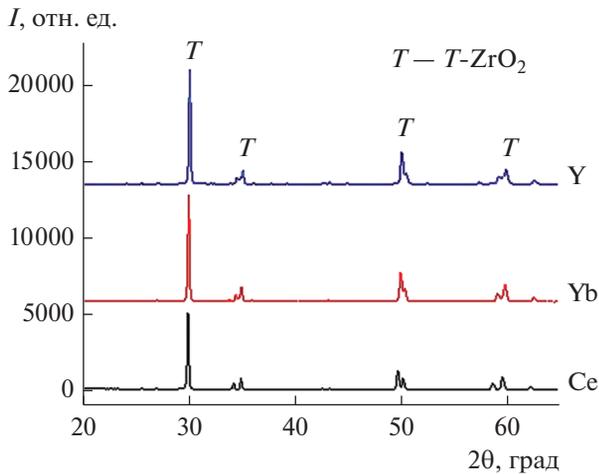


Рис. 1. Дифрактограммы поверхности композитов, термообработанных при температуре 1600°C.

Фазовый состав композитов соотносится с их микроструктурой, которая представляет собой комбинацию трех типов зерен, что иллюстрируют СЭМ-изображения (рис. 3). За счет разницы энергий поглощения и отражения потока вторичных электронов для Al_2O_3 и ZrO_2 зерна, содержащие Al, имеют темную (черную) окраску, а зерна с преобладанием Zr – белую. Таким образом, можно считать, что белые зерна глобулярной формы принадлежат цирконийсодержащей фазе, а темные зерна ромбоэдрического и длинно-призматического морфологических типов – алюмосодержащим фазам. Кроме этого, анализ СЭМ-изображений позволяет говорить о существенной разнице в размерных характеристиках микроструктуры данных композитов (табл. 2). Зерна, соответствующие тетрагональному диоксиду циркония, имеют наибольшие размеры в композите с матрицей [Ce-TZP]. Близкая микроструктура приведена в работе [21], где в композитах (5–15%) Al_2O_3 – ZrO_2 – $12CeO_2$ зафиксированы зерна T - ZrO_2 от 1 мкм и выше. В композитах с матрицами [3Y-TZP] и [3Yb-TZP] зерна, отвечающие тетрагональному диоксиду циркония, имеют меньшие размеры. Данный результат, вероятно, связан с различиями температур эвтектик в двойных системах ZrO_2 – Y_2O_3 , ZrO_2 – Yb_2O_3 , ZrO_2 – CeO_2 – соответственно 2000, 2400 и 1055°C [14–16]. Это обстоятельство допускает возможность в процессе спекания при температуре 1600°C сплавления индивидуальных наноразмерных частиц исходных порошков с матрицей [Ce-TZP] в более крупные зерна (свыше 1 мкм). В исследованном ряду композитов зерна [3Yb-TZP] имеют наименьший размер: 200–300 нм. Длинно-призматические зерна, отвечающие $SrAl_{12}O_{19}$, в композитах отличаются отношением длины к ширине, которое изменяет-

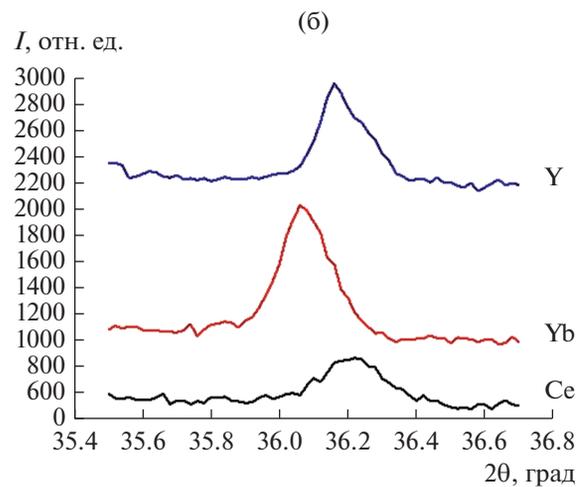
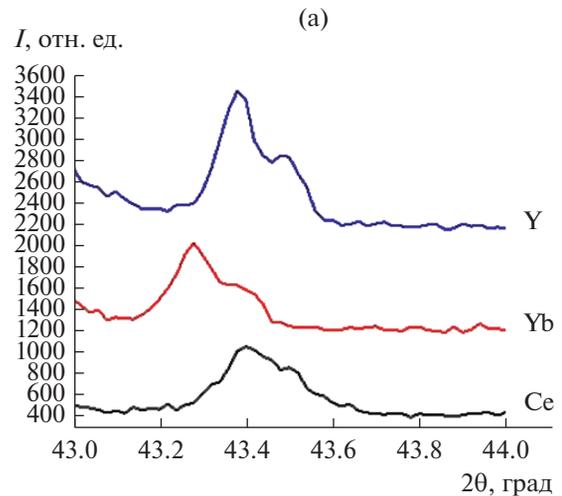


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм поверхности композитов в областях основных пиков α - Al_2O_3 (а), $SrAl_{12}O_{19}$ (б).

ся от 3 до 6. Средние размеры зерен корунда для всех композитов близки и находятся в интервале 500–800 нм.

Высокие величины прочностных характеристик композитов обусловлены присутствием твердого раствора на основе ZrO_2 тетрагональной структуры [TZP] и гексаалюмината стронция $SrAl_{12}O_{19}$. В то же время и размеры зерен в композитах, зависящие от вида катиона, стабилизирующего тетрагональную форму диоксида циркония, оказывают влияние на прочностные характеристики композитов (табл. 3). Композиты с матрицей [Yb-TZP], обладающие более мелкозернистой микроструктурой, имеют более высокие значения прочности при статическом изгибе (800 МПа) и трещиностойкости (K_{Ic} до 11.3 МПа м^{1/2}).

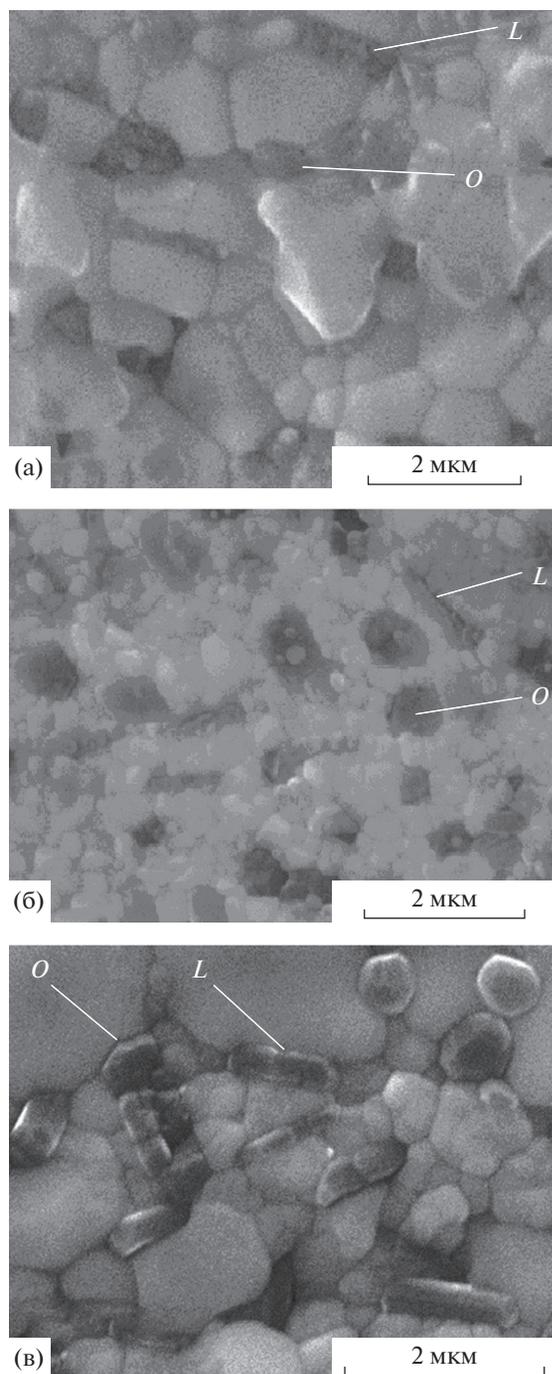


Рис. 3. Микроструктура композитов, полученных после спекания при температуре 1600°C: а – Се, б – Yb, в – Y (обозначения алюмосодержащих зерен: L – удлиненного призматического морфологического типа, O – ромбического морфологического типа).

Таблица 3. Прочностные характеристики композитов

Композит	Yb	Ce	Y
ρ , % (± 0.1)	98.7	99.5	98.6
$\sigma_{изг}$, МПа (± 50)	800	700	700
K_{Ic} , МПа м ^{1/2} (± 0.3)	11.0	9.0	7.3
H_V , ГПа (± 0.5)	13.0	11.5	12.6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы высокодисперсные порошки составов (мол. %): 20 Al₂O₃, 1 SrO и 79 твердого раствора тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия [3Y-TZP], церия [12Ce-TZP], иттербия [3Yb-TZP]. На их основе получены керамические композиционные материалы, имеющие плотность не ниже 98.5% от теоретического значения, фазовый состав которых представлен корундом, твердым раствором тетрагонального диоксида циркония и гексаалюминатом стронция.

Высокие прочностные показатели композитов обусловлены влиянием комбинации эффектов трансформационного и дисперсионного упрочнения. Первый обусловлен фазой твердого раствора диоксида циркония: [Y-TZP], [Ce-TZP], [Yb-TZP], а второй – присутствием длиннопризматических зерен гексаалюмината стронция. Показано, что катион, стабилизирующий тетрагональную форму диоксида циркония, оказывает влияние на размерные характеристики микроструктуры композитов. Установлено, что композиты с матрицей [3Yb-TZP], обладающие более мелкозернистой микроструктурой, имеют более высокие прочностные показатели.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена согласно госзаданию № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.
2. Piconi C., Maccauro G., Muratori F. Alumina Matrix Composites in Arthroplasty // Key Eng. Mater. 2005. V. 284–286. P. 979–982. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.979>
3. Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соровский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 1. С. 44–50.
4. Chevalier J., Liens A., Revero H., Zhan F. et al. Fourty Years after the Promise of “Ceramic steel?": Zirconia Based Composites with a Metal Like Mechanical Behavior // Am. Ceram. Soc. 2019. V. 103. № 3. P. 1482–1513. <https://doi.org/10.1111/jace.16903>
5. Malka I.E., Danelska A., Kimmel G. The Influence of Al₂O₃ Content on ZrO₂-Al₂O₃ Nanocomposite Formation—the Comparison between Sol-Gel and Microwave Hydrothermal Methods // Mater. Today: Proc. 2016. V. 3. № 8. P. 2713–2724. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.06.018>

6. *Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Титов Д.Д. и др.* Интенсификация спекания и упрочнение керамических материалов $ZrO_2-Al_2O_3$ введением оксида Fe // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 192–199. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2002015>
7. *Морозова Л.В.* Механохимическая активация порошков-прекурсоров в технологии получения плотной нанокерамики в системе $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 322–329. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030138>
8. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Михайлина Н.А., Пенькова О.И.* Фазообразование наноразмерных прекурсоров $t-ZrO_2-Al_2O_3$ и формирование микроструктуры керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 703–709.
9. *Gao F., Wang T.* Apparent Fracture Energy of Brittle Materials by Branching of Crack and Microcrack // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 1409–1411. <https://doi.org/10.1007/BF00721599>
10. *Lee S.J., Chun S.Y., Lee C.H.* In Situ Fabrication of Multi-Component Ceramic Composites by Steric Organic Entrapment Route // J. Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 2646–2649. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.036>
11. *Naga S.M., Elshaer M., Awaad M., Amer A.A.* Strontium Hexaaluminate ZTA Composites: Preparation and Characterization // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 232. P. 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055>
12. *Kern F., Gommeringer A.* Reinforcement Mechanisms in Yttria-Ceria-Co-Stabilized Zirconia-Alumina-Strontium Hexaaluminate Composite Ceramics // J. Ceram. Sci. Technol. 2018. 09. [1]. P. 93–98. <https://doi.org/10.4416/JCST2017-00046>
13. *Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Ильичёва А.А. и др.* Микроструктура и фазовый состав образцов/системы $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$, модифицированных MgO и Y_2O_3 // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 4. С. 389–394. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030160>
14. *Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Ильичёва А.А. и др.* Фазообразование в наносистеме $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$, модифицированной катионами кальция // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 475–481. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1805007x>
15. *Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С. и др.* Формирование гексаалюмината стронция в системах оксида алюминия и тетрагонального диоксида циркония, модифицированных катионами стронция // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 55. № 2. С. 671–677. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020063>
16. *Торопов Н.А., Барзаковская В.П., Лапин В.В. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Л.: Наука, 1969. 548 с.
17. *Yashima M., Takashina H.* Low-Temperature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable-Stable Phase in the ZrO_2-CeO_2 System // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 7. P. 1869–1874. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07064.x>
18. *Корниенко О.А., Андриевская Е.Р., Быков А.И., Богатырева Ж.Д.* Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Yb_2O_3$ при 1100°C // Вестн. Одесск. нац. ун-та: Сер. Химия. 2018. Т. 23. № 1(65). С. 85–92. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124549](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124549)
19. *Sarath K.C., Monali M., Chowdary Ch.V.A., Ghosh G., Sarka D.* Microstructure and Mechanical Behaviour of SrO Doped Al_2O_3 Ceramics // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 739. P. 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.038>
20. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Госизд. физ.-мат. лит., 1961. С. 782.
21. *Huang S., Li L., Vleugels J., Biest O.V.D., Wang P.* Thermodynamic Assessment and Microstructure of the $ZrO_2-Al_2O_3-CeO_2$ // J. Mater. Sci. Technol. 2004. V. 20. № 1. P. 75–78. <https://doi.org/jmst.org/CN/Y2004/V20/I01/75>

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ M - EuTaO_4 © 2021 г. П. Г. Гагарин¹, А. В. Гуськов¹, В. Н. Гуськов^{1, *}, А. А. Ашмарин²,
Л. Х. Балдаев³, Е. Г. Сазонов², А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия³ООО Технологические системы защитных покрытий, ул. Южная, 9А, Щербинка, Москва, 108851 Россия

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

Поступила в редакцию 23.07.2020 г.

После доработки 06.10.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Определены температурные зависимости параметров кристаллической решетки в интервале 298–1273 К и молярной теплоемкости при 315–1335 К высокотемпературной керамики M - EuTaO_4 , охарактеризованной методами РФА, СЭМ и химического анализа.

Ключевые слова: ортотанталат европия, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0002337X21020068

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к практическому применению керамики на основе танталатов редкоземельных элементов (R) существует благодаря высоким температурам плавления, химической и электрохимической стабильности и уникально высокой плотности [1–4]. Танталаты R характеризуются ионной проводимостью и могут использоваться в топливных элементах [5, 6], служить люминесцентными и оптическими материалами [7–10], а также основой для сцинтилляционных детекторов [11–13]. Высокотемпературная стабильность и подходящие теплотехнические характеристики ортотанталатов R привлекают повышенное внимание разработчиков материалов для защитных (ЕВС) и термобарьерных (ТВС) покрытий для газотурбинных установок [14–18], поскольку они превосходят по техническим параметрам используемый в настоящее время стабилизированный иттрием диоксид циркония 8YSZ.

Среди танталатов различного состава, образующихся при взаимодействии оксидов R и тантала(V), наиболее изученными являются ортотанталаты с химической формулой RTaO_4 [19–21]. Кристаллическая структура этих соединений в ряду La–Lu (включая иттрий) определяется ионным радиусом R^{3+} , в результате чего ортотанталаты лантана, церия и празеодима с большим радиусом катиона кристаллизуются в орторомбической сингонии $Pbca$ [22], а остальных R, включая иттрий, – в моноклинной (см., например, [1, 2]). Известны две моно-

клинных модификации ортотанталатов R: M ($I2/a$, $Z = 4$) и M' ($P2/a$, $Z = 2$), отличающихся удвоением объема кристаллической решетки. При уменьшении ионного радиуса за счет лантаноидного сжатия (и увеличении атомной массы лантаноида) устойчивость M -модификации уменьшается, а M' -формы увеличивается, и ортотанталаты иттербия и лютеция кристаллизуются лишь в M' -модификации [23, 24], тогда как NdTaO_4 – только в структуре M -типа [25, 26]. При нагревании ортотанталатов Sm–Tm (а также иттрия [27, 28]) M' -типа происходит необратимый переход $M' \rightarrow M$. Причины необратимости до конца неясны и, возможно, носят кинетический характер, хотя имеется температурный интервал, в котором обе модификации могут сосуществовать [28, 29].

В работе [30] показано, что при кристаллизации тонких пленок ортотанталатов на оксиде алюминия при 1273 К возможно образование разных типов танталатов, поэтому при синтезе и термической обработке следует уделять повышенное внимание параметрам окончательного отжига. Это особенно касается керамического способа синтеза, когда недостаточно высокие температуры (<1500 К) приводят к неполному взаимодействию и образованию метастабильных фаз типа T' [31]. При нагревании как M' -, так и M -ортотанталатов до температур 1600–1700 К происходит фазовое превращение в тетрагональную модификацию T ($I4_1/a$, $Z = 4$) [32]. Это превращение обрати-

мо, однако охлаждение сопровождается переходом только в M -модификацию: $T \rightarrow M$.

Практическое использование керамики на основе ортотанталатов в качестве высокотемпературных защитных материалов связано с необходимостью изучения, во-первых, процессов термического расширения и проблем согласования коэффициентов термического расширения (КТР) защитного покрытия и промежуточных слоев; во-вторых, теплофизических характеристик материала: температуропроводности и теплопроводности, рассчитываемой с использованием теплоемкости; и, в-третьих, взаимодействия с окружающими материалами и газовыми средами [33]. Для решения первой задачи, как правило, применяют dilatometriю [15, 19], для определения температуропроводности применяют метод лазерной вспышки и с использованием оцененной обычно по правилу Неймана–Коппа теплоемкости рассчитывают теплопроводность [14, 15]. Наиболее трудоемкой и затратной задачей является третья: проблема сохранения работоспособности материалов в условиях высокотемпературного контакта с различными веществами в твердом, жидком и газообразном состояниях. Существенно упростить решение этой задачи можно при использовании термодинамического моделирования, для проведения которого необходимы достоверные термодинамические функции участвующих в процессе веществ. Результатом моделирования является определение конечного равновесного состояния физико-химической системы, позволяющее избежать кинетических осложнений. Для проведения такого моделирования предпочтительны экспериментальные данные, так как различные приближения для оценки теплоемкости, в том числе по правилу Неймана–Коппа, часто дают недостаточно точный результат [34].

Целью настоящей работы является измерение теплоемкости ортотанталата европия в диапазоне 315–1335 К и определение параметров термического расширения M -EuTaO₄ методом рентгеновской дифракции в области высоких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортотанталат европия получали методом обратного осаждения водным раствором аммиака (NH₄OH, 25–28 мас. %, А.С.С., ООО “Химмед”) из водно-спиртового раствора хлорида тантала(V) 99.99% и сесквиоксида европия 99.99% производства ООО “Ланхит”, предварительно растворенного в соляной кислоте (35–38 мас. %, А.С.С. 20–4, ООО “Химмед”), с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом полученного осадка (максимальная температура отжига 1673 К, 4 ч). Подробное описание синтеза приведено в [25, 26]. Идентификацию образца проводили, используя

рентгеновскую дифракцию на порошке (Bruker D8 Advance diffractometer (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$). Химический состав определяли с использованием оптического эмиссионного спектрометра Agilent 725 с индукционно связанной плазмой. Морфологию полученного образца изучали посредством электронного микроскопа (Cross Beam Zeiss NVision 40). Теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) в соответствии с приведенными в [35] методиками. Молярную массу ортотанталата европия (396.90948 г/моль) рассчитывали по рекомендованным в [36] значениям атомных масс. Термическое расширение изучали методом высокотемпературной дифракции с использованием приставки HA-1001 и дифрактометра Shimadzu на излучении CuK_α, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ в интервале температур 298–1273 К [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

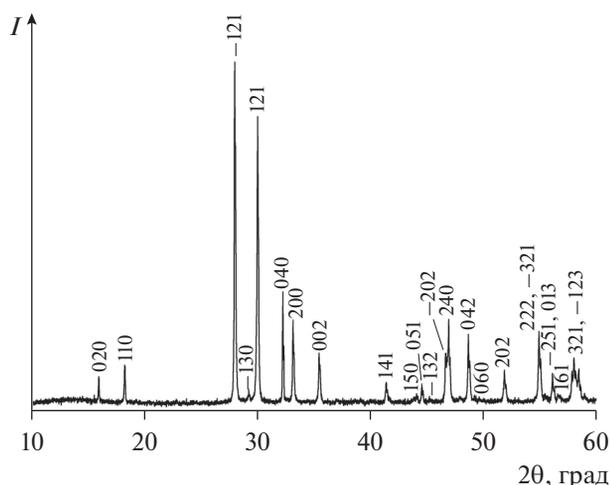
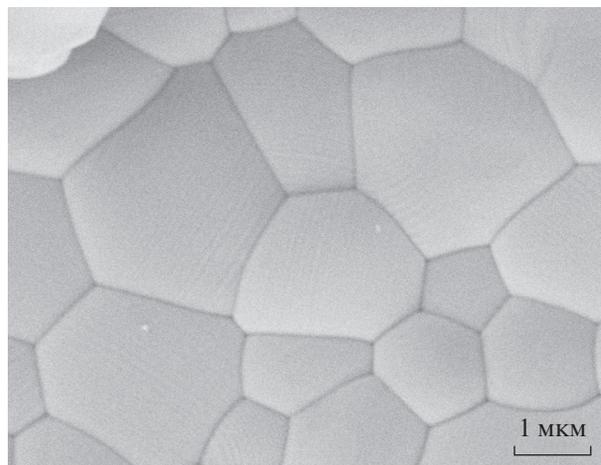
Для проведения исследований был синтезирован моноклинный ортотанталат европия M -EuTaO₄, который, по данным химического анализа, характеризовался атомным соотношением металлов Eu : Ta = 50.15 : 49.85 (± 0.20). Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал отсутствие посторонних фаз, рассчитанные параметры моноклинной решетки типа M ($I2/a$, $Z = 4$) приведены в табл. 1 и удовлетворительно согласуются с литературными значениями. Электронная микроскопия (рис. 2) и расчеты по ширине рефлексов (по Шереру) показали, что размеры частиц керамики составляют не менее 100 нм, что находится за пределами размерной шкалы нановеществ и не может оказать влияния на результаты калориметрических и рентгеновских исследований.

Термическое расширение изучали методом высокотемпературной дифракции на порошке керамики M -EuTaO₄ в интервале температур 298–1273 К с шагом 100 К. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Температурные зависимости параметров кристаллической решетки не содержат аномалий, связанных со структурными фазовыми переходами, что также согласуется с результатами измерения теплоемкости методом ДСК в интервале 315–1335 К. По полученной температурной зависимости объема элементарной ячейки V (табл. 2) рассчитаны приведенные в табл. 2 текущий (instantaneous) $\beta_V(i)$ и относительный (relative) $\beta_V(r)$ КТР, а также относительное объемное расширение TE :

$$\beta_V(i)(\text{K}^{-1}) = [1/V(T)][dV(T)/d(T)], \quad (1)$$

$$\beta_V(r)(\text{K}^{-1}) = [1/V(298 \text{ K})][dV(T)/d(T)], \quad (2)$$

Рис. 1. Дифрактограмма M - EuTaO_4 .Рис. 2. Морфология керамики M - EuTaO_4 .

$$TE(\%) = 100 \times [V(T) - V(298 \text{ K})] / V(298 \text{ K}). \quad (3)$$

Известно [32], что при повышении температуры до ~ 1630 К ортотанталат европия испытывает обратимое фазовое превращение с переходом в тетрагональную модификацию $M \leftrightarrow T$. Это изменение фазового состояния сопровождается повышением симметрии кристаллической решетки за счет выравнивания параметров a и c , а угол β становится равным 90° (рис. 3). Поэтому при нагревании ортотанталатов от комнатной до темпера-

туры фазового превращения наблюдается постепенное уменьшение параметра a и увеличение c . Однако изменение объема кристаллической ячейки остается положительным и носит характер слабой квадратичной зависимости:

$$V(\text{Å}^3) = 302.58 \pm 0.45 + (7.48 \pm 0.12) \times 10^{-3} T + (2.0845 \pm 0.7525) \times 10^{-6} T^2. \quad (4)$$

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки M - EuTaO_4

a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Источник
5.430(5)	11.101(6)	5.084(4)	95.62(2)	Настоящая работа
5.393	11.133	5.113	95.58	[1]
5.428	11.103	5.087	95.44	[2, 38]
5.429	11.098	5.088	95.7	[7]
5.4127	11.0740	5.0848	—	[14]
5.43	11.11	5.09	95.65	[15]
5.428	11.103	5.087	94.73	[20]

Таблица 2. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки M - EuTaO_4 в области 298–1273 К ($p = 101.3$ кПа)

T , К	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³	$\beta_V(r) \times 10^5$, К ⁻¹	$\beta_V(i) \times 10^5$, К ⁻¹	TE , %
298	5.430	11.104	5.085	95.5	305.2	2.86	2.86	0
473	5.434	11.126	5.093	95.4	306.5	3.10	3.08	0.4
573	5.435	11.136	5.100	95.3	307.3	3.23	3.21	0.7
673	5.437	11.153	5.107	95.1	308.5	3.37	3.33	1.1
773	5.437	11.168	5.116	94.9	309.5	3.51	3.46	1.4
873	5.438	11.189	5.125	94.8	310.8	3.64	3.58	1.9
973	5.439	11.206	5.135	94.6	312.0	3.78	3.70	2.2
1073	5.436	11.226	5.146	94.3	313.2	3.92	3.82	2.6
1173	5.427	11.244	5.160	94.0	314.4	4.05	3.93	3.0
1273	5.420	11.263	5.170	93.0	315.2	4.19	4.06	3.3

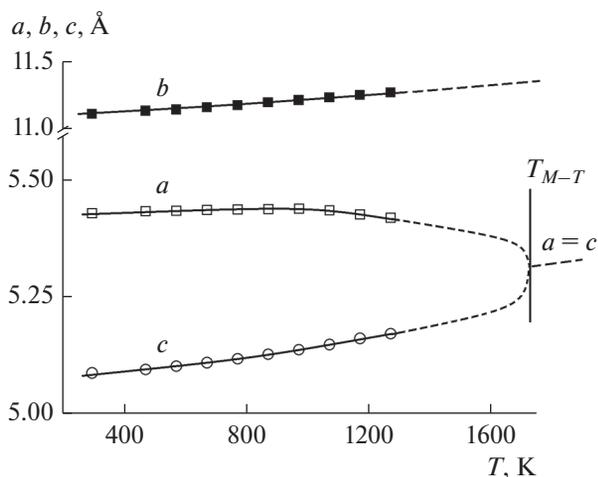


Рис. 3. Температурные зависимости параметров a , b и c кристаллической решетки M -EuTaO₄: сплошные линии – экспериментальные данные настоящей работы, штриховые линии – экстраполяции к высоким температурам и точке фазового перехода $M \leftrightarrow T$.

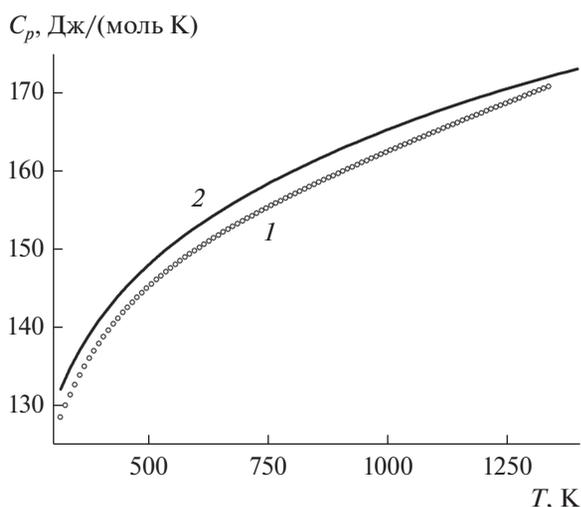


Рис. 4. Теплоемкость керамики M -EuTaO₄ в интервале температур 315–1335 К: 1 – экспериментальная кривая (ДСК), 2 – оценка по Нейману–Коппу.

Если в грубом приближении считать полученную керамику M -EuTaO₄ однородной, изотропной и имеющей кубическую структуру, то линейный КТР

$$\alpha_L(r) = \beta_V(r)/3 \quad (5)$$

будет равен при 298 К $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а при 1173 К – $13.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что вполне согласуется с приведенными в [19] значениями 9.75×10^{-6} и $12.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Молярную теплоемкость керамики M -EuTaO₄ определяли методом ДСК в интервале температур

315–1335 К. В этом температурном интервале отсутствуют фазовые превращения и молярная теплоемкость хорошо аппроксимируется уравнением Майера–Келли [39]

$$C_{p,m}^{\circ} (\text{Дж}/(\text{моль К})) = 142.75 + 0.021947112T - 2091283.8/T^2 \quad (R = 0.9999). \quad (6)$$

Температурная зависимость молярной теплоемкости приведена на рис. 4 в сравнении с оценкой по Нейману–Коппу, выполненной на основе данных по теплоемкости простых оксидов: Eu₂O₃ [40] и Ta₂O₅ [41]. Как видно из рис. 4, оценка по Нейману–Коппу (кривая 2) дает завышенный примерно на 5–10% результат, что превышает погрешность метода ДСК (~2.5% [34]) и может привести к ошибкам в расчетах, особенно при экстраполяции к высоким температурам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определено изменение параметров кристаллической решетки M -EuTaO₄ в диапазоне температур 298–1273 К, рассчитаны объемные коэффициенты термического расширения и величина относительного расширения. Показано, что термическое расширение носит слабый квадратичный характер. Выполнены измерения молярной теплоемкости керамики M -EuTaO₄ в интервале 315–1335 К и показано отсутствие структурных аномалий в этой области.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
2. Рождественский Ф.А., Зувев М.Г., Фатеев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 168 с.
3. Osterloh F.E. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 35–54. <https://doi.org/10.1021/cm7024203>
4. Arakawa S., Shiotsy T., Hayashi S. Non-Arrhenius Temperature Dependence of Conductivity of Lanthanum Lithium Tantalate // J. Ceram. Soc. Jpn. 2005. V. 113. P. 317–319. <https://doi.org/10.2109/jcersj.113.317>

5. *Haugsrud R., Norby T.* Proton Conduction in Rare-Earth Ortho-Niobates and Ortho-Tantalates // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 193–196.
<https://doi.org/10.1038/nmat1591>
6. *Nyman M., Rodriguez M.A., Rohwer L.E.S. et al.* Unique LaTaO₄ Polymorph for Multiple Energy Applications // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 4731–4737.
<https://doi.org/10.1021/cm9020645>
7. *Brixner L.H., Chen H.* On the structural and luminescent properties of the M'LnTaO₄ Rare Earth Tantalates // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130. P. 2435–2443.
<https://doi.org/10.1149/1.2119609>
8. *Rozhdestvenskii F.A., Zuev M.G.* Designing Of Lanthanum-Tantalate-Based Luminophores // *J. Lumin.* 1983. V. 28. P. 465–473.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(83\)90013-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(83)90013-3)
9. *Siqueira K.P.F., Carmo A.P., Bell M.J.V., Dias A.* Optical Properties of Undoped NdTaO₄, ErTaO₄ and YbTaO₄ Ceramics // *J. Lumin.* 2016. V. 179. P. 140–153.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.054>
10. *Wang S., Jiang M., Gao L., Ma Z., Wang F.* Theoretical and Experimental Studies on the Crystal Structure, Electronic Structure and Optical Properties of SmTaO₄ // *Materials.* 2016. V. 9. № 1. P. 55.
<https://doi.org/10.3390/ma9010055>
11. *Dou R., Zhasng Q., Gao J., Chen Y., Ding S., Peng F., Liu W., Sun D.* Rare-Earth Tantalates and Niobates Single Crystals: Promising Scintillators and Laser Materials // *Crystals.* 2018. V. 8. P. 55.
<https://doi.org/10.3390/cryst8020055>
12. *Voloshyna O., Gerasimov J., Siletskiy O., Kurtsev D., Gorbacheva T., Hubenko K., Boiaryntseva I., Ivanov A., Spassky D., Omelkov S., Belsky A.* Fast ultradense GdTa_{1-x}Nb_xO₄ Scintillator Crystals // *Opt. Mater.* 2017. V. 66. P. 332–337.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.037>
13. *Nakauchi D., Koshimizu M., Okada G., Yanagida T.* Floating Zone Growth and Scintillation Properties of Undoped and Ce-Doped GdTaO₄ Crystals // *Radiat. Meas.* 2017. V. 106. P. 129–133.
<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.033>
14. *Wang J., Chong X.Y., Zhiu R., Feng J.* Microstructure and Thermal Properties of RETaO₄ (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as Promising Thermal Barrier Coating Materials // *Scr. Mater.* 2017. V. 126. P. 24–28.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.019>
15. *Chen L., Hu M., Wu P., Feng J.* Thermal Expansion Performance and Intrinsic Lattice Thermal Conductivity of Ferroelastic RETaO₄ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 4809–4821.
<https://doi.org/10.1111/jace.16328>
16. *Zhou Y., Gan G., Ge Z., Feng J.* Thermophysical Properties of SmTaO₄, Sm₃TaO₇ and SmTa₃O₉ Ceramics // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. 015204.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab669f>
17. *Shian S., Sarin P., Gurac M., Baram M., Kriven W.M., Clarke D.R.* The Tetragonal-Monoclinic, Ferroelastic Transformation in yttrium Tantalate and Effect of Zirconia Alloying // *Acta Mater.* 2014. V. 69. P. 196–202.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.054>
18. *Chen L., Song P., Feng J.* Influence of ZnO₂ Alloying Effect on the Thermophysical Properties of Fluorite-Type Eu₃TaO₇ Ceramics // *Scr. Mater.* 2018. V. 152. P. 117–121.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.042>
19. *Portnoi K.I., Timofeeva N.I., Salibekov S.E.* Synthesis of Tantalates R.E.E and Investigation of Theirs Physico-Chemical Properties // *Inorg. Mater.* 1970. V. 6. P. 289–293.
20. *Ma Z., Zheng J., Wang S., Gao L.* First-Principle Calculations of Crystal Structures, Electronic Structures, and Optical Properties of RETaO₄ (RE = Y, La, Sm, Eu, Dy, Er) // *Opt. Eng.* 2018. V. 57. 017107.
<https://doi.org/10.1117/1.OE.57.1.017107>
21. *Siqueira K.P.F., Carvalho G.B., Dias A.* Influence of the Processing Conditions and Chemical Environment on the Crystal Structures and Phonon Modes of Lanthanide Orthotantalates // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 9454–9460.
<https://doi.org/10.1039/c1dt10783f>
22. *Forbes T.Z., Numan M., Rodrigues M.A., Navrotsky A.* The Energetics of Lanthanum Tantalate Materials // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 2516–2521.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.024>
23. *Guskov V.N., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A., Kondrat'eva O.N., Guskov A.V., Gavrichev K.S.* Thermal Expansion and Thermodynamic Properties of M-YbTaO₄ Ceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 5402–5406.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.296>
24. *Nikiforova G.E., Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Ryumin M.A., Guskov V.N., Gavrichev K.S.* Thermophysical Properties of M'-LuTaO₄: Structural and Calorimetric Studies // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 803. P. 1016–1022.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.354>
25. *Guskov V.N., Sazonov E.G., Tyurin A.V., Guskov A.V., Ryumin M.A., Gavrichev K.S.* Thermodynamic Properties of Monoclinic Neodymium Orthotantalate M-NdTaO₄ // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1041–1046.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619080059>
26. *Guskov V.N., Sazonov E.G., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A., Guskov A.V., Gavrichev K.S.* Heat Capacity and Thermal Expansion of Neodymium Orthotantalate // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. P. 959–963.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090048>
27. *Ryumin M.A., Sazonov E.G., Guskov V.N., Nikiforova G.E., Gagarin P.G., Guskov A.V., Gavrichev K.S., Baldaev L.Kh., Mazilin I.V., Golushina L.N.* Low-Temperature Heat Capacity of Yttrium Orthotantalate // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. P. 1149–1154.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516110145>
28. *Khoroshilov A.V., Ashmarin A.A., Guskov V.N., Sazonov E.G., Gavrichev K.S., Novotortsev V.M.* Heat Capacity and Thermal Expansion of Yttrium Tantalate // *Dokl. Phys. Chem.* 2019. V. 484. P. 12–14.
<https://doi.org/10.1134/S0012501619010032>
29. *Ryumin M.A., Sazonov E.G., Guskov V.N., Gagarin P.G., Khoroshilov A.V., Guskov A.V., Gavrichev K.S., Baldaev L.Kh., Mazilin I.V., Golushina L.N.* Thermodynamic properties of GdTaO₄ // *Inorg. Mater.* 2017. V.53. P. 728–733.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517070147>

30. *Brunckova E., Kolev H., Kanuchova M.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Neodymium Niobate and Tantalite Precursor and Thin Films // *Surf. Interface Anal.* 2018. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1002/sia.6583>
31. *Siqueira K.P., Dias A.* Effect of the Processing Parameters on the Crystalline Structure of Lanthanide Orthotantalates // *Mater. Res.* 2014. V. 17(Suppl. 1). P. 167–173.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000189>
32. *Stubičan V.S.* High-Temperature Transition in Rare-Earth Niobates and Tantalates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1964. V. 47. P. 55–58.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15654.x>
33. *Thakare J.G., Pandey C., Mahapatra M.M., Mulik R.S.* Thermal Barrier Coatings—A State of the Art Review // *Met. Mater. Int.* 2020.
<https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w>
34. *Leitner J., Vořka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neuman-Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
35. *Ryumin M.A., Nikoiforova G.E., Tyurin A.V., Khoro-shilov A.V., Kondrat'eva O.N., Guskov V.N., Gavrichev K.S.* Heat capacity and Thermodynamic Functions of $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 97–104.
<https://doi.org/10.1134/S00201685200101148>
36. *Wieser M.E.* Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. P. 2051–2066.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
37. *Kolomiets T.Yu., Tel'nova G.B., Ashmarin A.A., Chelpanov V.I., Solntsev K.A.* Synthesis and Sintering of Submicron Nd:YAG Particles Prepared from Carbonate Precursors // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. P. 874–882.
<https://doi.org/10.1134/s0020168517080076>
38. PDF № 01-074-6541
39. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243–3246.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
40. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* The Thermodynamic Properties of the f-Elements and Their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides // *J. Phys. Chem. Refer. Data.* 2014. V. 43. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
41. *Jacob K.T., Shekhar C., Waseda Y.* An Update on the Thermodynamics of Ta_2O_5 // *J. Chem. Thermodyn.* 2009. V. 41. P. 748–753.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.006>

УДК 669:535.8

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ПЕРФОРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ДИФфуЗИОННО-СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ КЕРАМИКА–МЕДЬ–КЕРАМИКА НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. Ю. А. Вашуков¹, В. Д. Еленев¹, Ю. А. Железнов², Т. В. Малинский², С. И. Миколуцкий², *, Ю. В. Хомич², В. А. Ямщиков²

¹Самарский университет, Московское ш., 34, Самара, 443086 Россия

²Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Дворцовая наб., 18, Санкт-Петербург, 191186 Россия

*e-mail: mikolserg@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

Экспериментально исследовано влияние предварительной лазерной обработки свариваемых поверхностей заготовок из нитрида кремния и медных прокладок на свойства соединения керамика–металл–керамика при диффузионной сварке. Показано, что лазерная перфорация металлических прокладок и лазерное сверление отверстий в поверхности керамических заготовок существенно повышают механические свойства твердофазного сварного соединения.

Ключевые слова: диффузионная сварка, керамика, нитрид кремния, наносекундный лазер, медная прокладка, лазерная перфорация

DOI: 10.31857/S0002337X21020147

ВВЕДЕНИЕ

Такие уникальные свойства, как высокая прочность, твердость, износостойкость, устойчивость к воздействиям агрессивных сред, обусловили востребованность керамики из нитрида кремния (Si_3N_4) в авиационно-космической, металлургической, атомной и других отраслях промышленности [1]. Из-за высокой твердости керамики изготовление деталей сложной формы из нитрида кремния механической обработкой проблематично, поэтому часто используют соединения деталей простой формы с помощью диффузионной сварки [2–4].

Для соединения деталей из керамики или труднодеформируемых металлов используют метод, при котором в зону контакта помещают относительно тонкую металлическую прокладку. Однако использование сплошных прокладок приводит к неравномерности деформации и образованию застойных зон [5, 6], из-за чего сварку приходится проводить при повышенных значениях давления и температуры, соединение происходит с низкой скоростью, образуется несплошной контакт.

Решить данную проблему возможно за счет нанесения на металлическую прослойку отверстий

с диаметром в несколько десятков микрон. Применение перфорированных прокладок при диффузионной сварке позволяет активизировать физико-химические процессы взаимодействия между соединяемыми материалами за счет более интенсивной деформации металла прокладки, что приводит к понижению сварочного давления и уменьшению времени сварки [7] по сравнению с применением сплошных прокладок.

Для получения множества микроотверстий целесообразно использовать лазеры [8, 9], которые дают возможность точного позиционирования и обладают достаточно высокой производительностью. Также лазеры могут применяться для модификации поверхности керамических образцов [10, 11], что делает их перспективным инструментом для подготовки поверхности для диффузионной сварки.

В настоящей работе исследовано влияние предварительной лазерной обработки для создания отверстий в медных прокладках и на контактных керамических поверхностях на механические свойства металлокерамического соединения при диффузионной сварке.

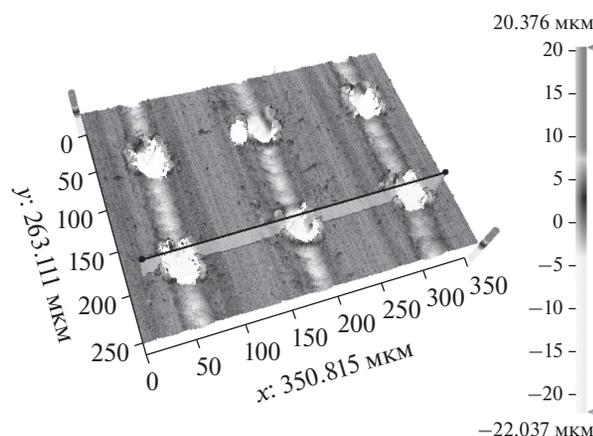


Рис. 1. Изображение поверхности медной фольги с просверленными лазером микроотверстиями, полученное на оптическом профилометре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовались заготовки из нитрида кремния цилиндрической формы высотой 10 и диаметром 15 мм. Торцевые поверхности образцов были отшлифованы. Прокладки были изготовлены из медной фольги марки М1 толщиной 100 мкм. Были исследованы три группы сварного соединения. В первой группе сварной прокладкой служила медная фольга без перфорирования. Во второй группе применялась фольга, перфорация которой производилась с помощью излучения Nd:YAG-лазера, генерирующего третью гармонику с длиной волны 355 нм и используемого ранее для обработки металлических и керамических заготовок [10, 12]. При выходной энергии 5 мДж, длительности импульсов 10 нс и частоте следования импульсов 100 Гц лазером были проделаны отверстия диаметром около 30 мкм с расстоянием между отверстиями в 125 мкм (рис. 1). В третьей группе также использовалась перфорированная медная фольга, но дополнительно на свариваемых керамических поверхностях лазером по прямоугольной сетке 8×8 мм и с шагом 1 мм прорезывались отверстия диаметром 0.1 и глубиной 2 мм.

Диффузионная сварка исследуемых образцов осуществлялась на серийной установке промышленного назначения МДВ-301 94 (ООО “Элмик”, РФ). Схема установки для диффузионной сварки показана на рис. 2. Сварочная камера установки в форме прямоугольного параллелепипеда имеет объем приблизительно 60 дм^3 , предельно достижимая степень разрежения атмосферы в ней порядка 10^{-3} Па. В конструкцию установки входит пневмоцилиндр, который может развивать усилия до 5500 кН.

В вакуумную камеру установки вмонтировано специально разработанное приспособление, обес-

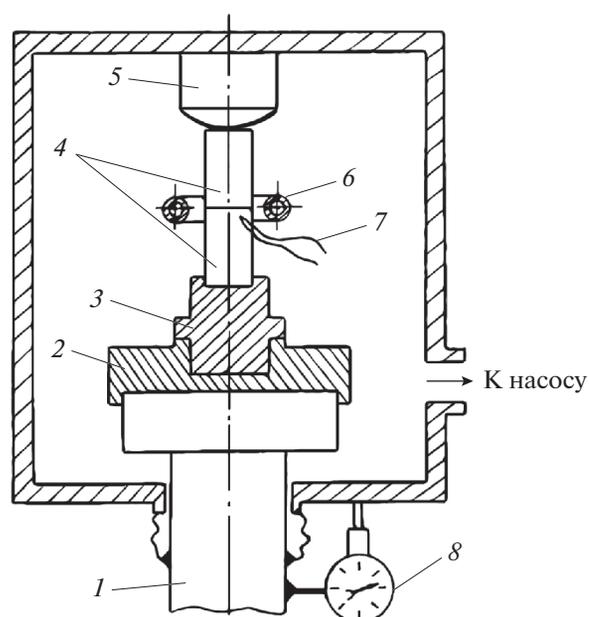


Рис. 2. Схема установки для диффузионной сварки: 1, 5 – нижний (подвижный) и верхний штоки вакуумной камеры соответственно; 2 – центрирующий фланец; 3 – вкладыш (сменный); 4 – свариваемые керамические образцы; 6 – индуктор; 7 – термопара; 8 – индикатор.

печивающее сборку опытных образцов, регулировку их положения (высоты) в камере, а также сварку (рис. 2). Приспособление состоит из двух основных деталей: центрирующего фланца 2, установленного на нижнем подвижном штоке 1 вакуумной камеры, и вставленного в него вкладыша 3. Вкладыш 3 является сменным, благодаря чему в данном устройстве можно закреплять образцы различного диаметра, а также регулировать по высоте положение стыка свариваемых образцов 4 относительно индуктора 6.

Нагрев свариваемых деталей проводился с помощью токов высокой частоты (ТВЧ), вырабатываемых входящим в комплект установки генератором типа ЛЗ-67В (мощность 60 кВт, частота 66 кГц). Между индуктором и керамическим образцом размещался специальный экран из графита и молибдена, который при включенном генераторе ТВЧ являлся источником нагрева керамического образца.

Контроль термического цикла сварки и поддержание заданной температуры проводились с помощью хромель-алюмелевой термопары и потенциометра типа КСП-4. Спай термопары зачеканивался в предварительно просверленное в керамическом образце отверстие на глубину 1.5–2.0 мм на расстоянии примерно 1 мм от плоскости стыка. Потенциометр КСП-4 помимо выполнения контрольной функции использовался для поддержания температуры сварки на заданном уровне.

Степень разрежения атмосферы в камере измеряли с помощью вакуумных манометрических преобразователей типа ПМТ-2 и ПМИ-2 и вакуумметра типа ВИТ-2П. Для обеспечения контроля величины деформации образцов в осевом направлении (осадка соединения) в процессе сварки в конструкцию установки введен индикатор δ часового типа (рис. 2).

Сварка проводилась в вакууме около 10^{-2} мм рт. ст. Температура сварки варьировалась в диапазоне от 900 до 1030°C, давление сжатия – от 8 до 20 МПа. Время сварки составляло 20 мин. При использовании перфорированных прокладок время выдержки под давлением сокращалось до 15 мин.

После сварки образцы подвергались механическим испытаниям на трехточечный изгиб. Устройство состояло из двух опор, соединяющей их перемычки и двух узлов – цангового зажима и удлинителя для закрепления испытываемого сварного образца. Также измерялись величины сдвиговых деформаций и определялся характер их распределения в сплошной и перфорированной прокладках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнения прочностных характеристик и деформационной способности сварных соединений проводились экспериментальные исследования следующих групп соединений керамика–медь–керамика: со сплошными медными прокладками, с перфорированными медными прокладками, с перфорированными медными прокладками и с отверстиями на поверхности керамики (рис. 3).

Проведенные испытания показали, что при использовании сплошной прокладки и температуре сварки менее 950°C прочность соединения крайне нестабильна и изменяется в широких пределах: от 8 до 50 МПа. При этом увеличение времени сварки более 30 мин к улучшению механических свойств не приводит. Повышение температуры до 1000–1050°C приводит к росту прочности соединения от 61 МПа (рис. 3а). При этом степень деформации ϵ (рис. 3б) составляла 19–30%.

При использовании перфорированных прокладок прочностные характеристики составили 77–82 МПа. Дополнительное нанесение отверстий на керамические поверхности дало увеличение прочности до 85–91 МПа. Степень деформации для второй и третьей групп образцов также увеличивается – до 32 и 33% соответственно. Значит, предварительная лазерная обработка металлокерамических поверхностей соединения улучшает механические свойства шва при диффузионной сварке.

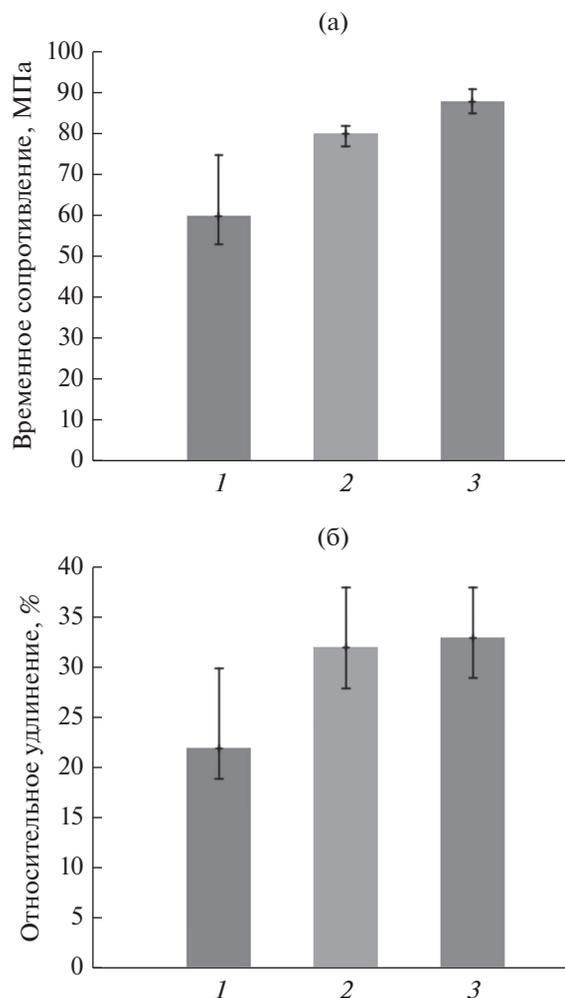


Рис. 3. Предел прочности (а) и степень деформации (б) сварных соединений керамических заготовок из Si_3N_4 при использовании сплошной медной прокладки (1), перфорированной медной прокладки (2), перфорированной медной прокладки и перфорированных отверстий на контактных керамических поверхностях (3).

Известно, что наиболее благоприятные условия для активации поверхностей деталей и их соединения образуются в зоне действия касательных напряжений и деформаций сдвига. Для оценки влияния деформаций на прочность и относительное удлинение сварных соединений были проведены измерения распределения деформаций в соединениях со сплошной медной прокладкой и прокладкой с перфорированными отверстиями с шагом 1.75 мм и радиусом 250 мкм (рис. 4).

Для сплошной прокладки (рис. 4а) при давлении около 8 МПа сдвиговые деформации незначительны. С повышением давления сварного процесса до 15–20 МПа сдвиговые деформации растут, однако наблюдается их локализация в относительно узкой краевой области. Расширить область дефор-

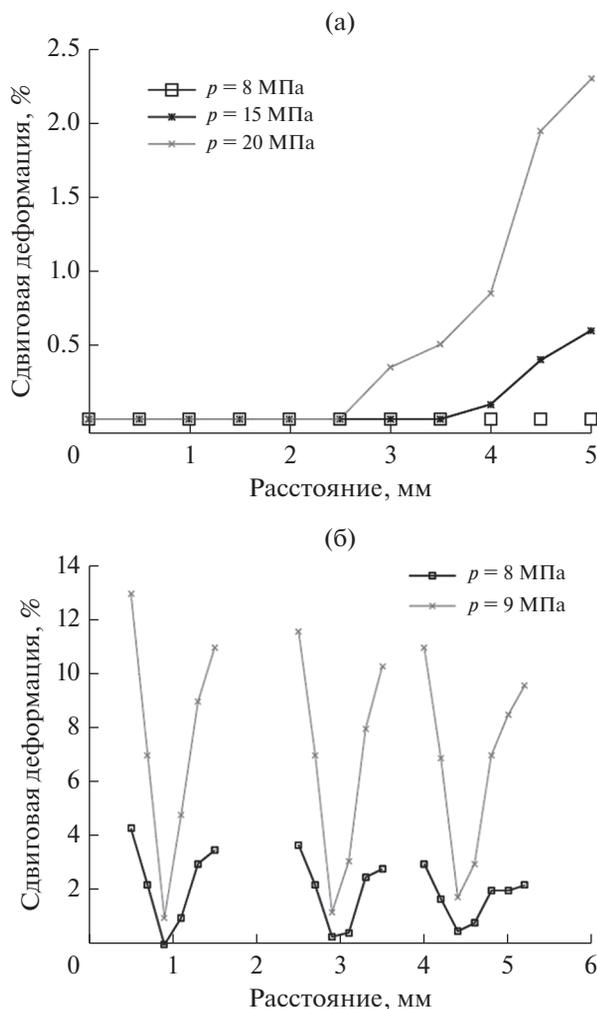


Рис. 4. Зависимости распределения величины сдвиговых деформаций от расстояния до центра в сплошной (а) и в перфорированной (б) прокладке на расстоянии 10–20 мкм от поверхности контакта для различных значений давления сварки при температуре 1030°С.

маций можно путем дальнейшего увеличения давления сварного процесса, но диапазон давлений ограничен прочностью керамики.

На рис. 4б приведена зависимость распределения величины сдвиговых деформаций от расстояния до центра для соединения с перфорированной медной прокладкой. В этом случае почти на порядок увеличиваются абсолютные величины сдвиговых деформаций по сравнению со сплошными прокладками. Деформации уже не локализованы в краевой зоне, а распределены более равномерно по всей контактной поверхности и также растут с повышением давления. При использовании перфорированной прокладки оказалось возможным провести сварочный процесс при давлении намного меньшем, чем предел прочности керамики.

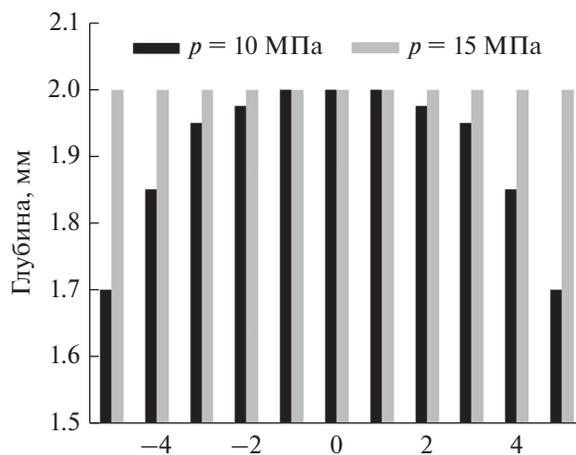


Рис. 5. Глубина заполнения перфорационных каналов по радиусу керамических заготовок.

На рис. 5 для третьей группы сварного соединения с лазерным нанесением перфорационных каналов на контактные поверхности керамических заготовок показана зависимость глубины заполнения каналов по радиусу от расстояния до центра заготовок. При давлении сварки 10 МПа неполное заполнение каналов наблюдается уже на расстоянии 2 мм от центра свариваемых заготовок. Увеличение давления до 15 МПа приводит к полному заполнению каналов по всей контактной поверхности, что обеспечивает повышение прочности сварного соединения.

Экспериментальные данные показывают улучшение механических свойств сварного соединения при использовании перфорированных прокладок по сравнению со сплошными. Это обусловлено изменением напряженно-деформированного состояния прокладки и прилегающей к ней области. На характеристики сварного соединения разнородных материалов оказывают влияние остаточные напряжения рядом с границей металл/керамика в зоне соединения [13], а также изменение механических свойств керамики вблизи зоны соединения, в частности появление микротрещин [14]. Поле остаточных напряжений в диффузионно-сварных соединениях разнородных материалов формируется вследствие различия физико-механических характеристик, в особенности коэффициента термического линейного расширения. Величина и характер распределения остаточных напряжений зависят от геометрических факторов, типа соединения и параметров процесса сварки. При этом увеличение сварочного давления и времени воздействия на свариваемые материалы могут привести к нежелательным эффектам (образованию микротрещин в керамическом материале), снижающим качество сварного соединения. Этим, в частности, объясняется отсутствие увели-

чения прочности соединения при увеличении времени процесса сварки до 30 мин и более.

Одним из факторов, снижающих прочность соединений со сплошными прокладками, является неравномерное распределение напряжений в прослойке. В центральной части наблюдается в основном нормальная составляющая напряжений, а необходимая для получения соединения при достаточно низких температурах и давлениях тангенциальная составляющая увеличивается с удалением от центра. Это подтверждается графиком на рис. 3а: на расстояниях до нескольких миллиметров от центра соединения сдвиговые деформации близки к нулю, обуславливая появление застойных зон.

Изучение влияния перфорированных прокладок на кинетику формирования физического контакта металл–керамика и прочностные характеристики полученных сварных соединений показало, что металл прокладки подвержен деформации по схеме давление + сдвиг и деформируется с высокой скоростью (3.5×10^{-2} мин⁻¹). Такое воздействие обусловлено изменением напряженно-деформированного состояния перфорированной прокладки (по сравнению со сплошной) в процессе ее деформации [6, 7, 15, 16]. В этом случае более значительные сдвиговые деформации возникают во всем объеме металла прокладки и распределены более равномерно по контактной поверхности, чем в случае сплошной прокладки, где эти деформации развиты лишь в краевой области (рис. 4).

Выбранные размеры и шаг отверстий обеспечили в процессе сварки трансформацию перфорированной прокладки в сплошную, что увеличивает прочность сварного соединения вследствие снижения послесварочных остаточных напряжений и контактного упрочнения пластичной прокладки [6]. Кроме того, в условиях диффузионной сварки области неравномерных атомно-вакансионных состояний являются источниками аномально интенсивных потоков вакансий и дислокаций, обуславливающих большие скорости массопереноса в материале. Это повышает химическую активность материала прокладки и облегчает его взаимодействие со свариваемым материалом. Данные факторы позволили при использовании перфорированной прокладки повысить предел прочности шва на 30% (рис. 3а).

Наблюдаемое на рис. 3а увеличение предела прочности сварного соединения до 85–91 МПа при сочетании перфорирования металлической прокладки и керамических поверхностей также можно объяснить интенсификацией и равномерностью деформационного процесса. При этом деформация металла прослойки в условиях давление + сдвиг может быть осуществлена не толь-

ко благодаря наличию отверстий в деформируемой прокладке, но и за счет отверстий в керамике.

Еще одна причина повышения прочности, по мнению авторов, связана с появлением армированных каналов в керамике. Если в контактной поверхности керамики создать систему отверстий, то при сварке металл прокладки начнет затекать в эти отверстия вследствие развития деформаций. Постепенно отверстия заполнятся металлом, и приконтактная зона керамического материала будет представлять собой композит хрупкая матрица/пластичные волокна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов установлено, что использование при диффузионной сварке перфорированных наносекундным лазером медных прокладок и керамики Si₃N₄ с микроструктурированной поверхностью позволяет:

- интенсифицировать пластическую деформацию материала перфорированной прокладки, что существенно влияет на кинетику образования сварного соединения, и сделать распределение деформаций по поверхности соединения существенно более равномерным по сравнению со сплошной прокладкой;

- при использовании только перфорированных прокладок увеличить предел прочности соединения до 77–82 МПа, а величину относительного удлинения до 28–38% по сравнению с 53–75 МПа и 18–30% соответственно для неперфорированных прокладок;

- в случае сочетания перфорированных прокладок и перфорированных отверстий на контактных поверхностях керамики получить сварные соединения, имеющие прочность в среднем в 1.45 раза большую, чем соединения со сплошной прокладкой, при одновременном увеличении средних значений относительного удлинения почти на 50%;

- снизить основные параметры процесса сварки, при которых формируются высокопрочные соединения, а именно: время, давление и температуру.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы № 0057-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bocanegra-Bernal M., Matovic B. Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Ceramics and Its Use in Structural Applications at High Temperatures // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 1314–1338.*

2. Fang F., Zheng C., Lou H.Q., Sui R.Z. Bonding of Silicon Nitride Ceramics Using Fe–Ni/Cu/Ni/Cu/Fe–Ni Interlayers // Mater. Lett. 2001. V. 47. P. 178–181.
3. Brochu M., Pugh M.D., Drew R.A.L. Joining Silicon Nitride Ceramic Using a Composite Powder as Active Brazing Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 374. P. 34–42.
4. Вауков Ю.А., Демичев С.Ф., Еленев В.Д., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Лазерная обработка поверхности металлических сплавов для диффузионной сварки // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 82–87.
5. Лямин Я.В., Мусин Р. Деформируемость перфорированных прокладок при диффузионной сварке // Сварочное производство. 1994. С. 24–26.
6. Лямин Я.В. Модель трансформации перфорированной прокладки в сплошную при диффузионной сварке материалов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. 2010. Т. 12. С. 25–31.
7. Бордаков П. Активация схватывания разнородных материалов при контактном взаимодействии в вакууме // Проблемы машиностроения и автоматизации. 1999. Т. 2. С. 65–69.
8. Tokarev V.N., Cheshev E.A., Bezotosnyi V.V., Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Vasil'eva N.V. Optimization of Plasma Effect in Laser Drilling of High Aspect Ratio Microvias // Laser Phys. 2015. V. 25. P. 056003.
9. Токарев В.Н., Чешев Е.А., Малинский Т.В., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., Железнов Ю.А., Безотосный В.В., Артемов В.Г. Подавление нежелательного эффекта плазменного плавления боковых стенок скважины при лазерном сверлении // УПФ. 2013. Т. 1. № 6. С. 686–691.
10. Zheleznov Yu.A., Malinskiy T.V., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A. The Effect of a Scanning Nanosecond Laser Pulse Beam on the Microtopography of Ceramic Al_2O_3 Coatings // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2018. V. 9. № 3. P. 460–463.
11. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Основы создания систем электроразрядного возбуждения мощных CO_2 -, N_2 - и F_2 -лазеров. М: Физматлит, 2014. 168 с.
12. Ёлкин В.Н., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Влияние облучения наносекундными лазерными импульсами на структуру поверхности сплавов металлов // ФХОМ. 2016. № 6. С. 5–12.
13. He Y., Zhang J., Li X. Characterization of the Si_3N_4/Si_3N_4 Joints Fabricated Using Particles Modified Braze // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 616. P. 107–115.
14. Hattali M., Mesrati N., Tréheux D. Electric Charge Trapping, Residual Stresses and Properties of Ceramics after Metal/Ceramics Bonding // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 717–725.
15. Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С., Свирина Ю.В. Анализ влияния пластической деформации на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. 2005. Т. 100. № 1. С. 17–23.
16. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М.: Академия, 2006. 208 с.

УДК 669.783

КВАРЦЕВЫЕ ТИГЛИ ДЛЯ РАСПЛАВА ГЕРМАНИЯ С КОМПОЗИТНЫМ ВНУТРЕННИМ СЛОЕМ, СОДЕРЖАЩИМ НИТРИД БОРА

© 2021 г. А. Ф. Шиманский¹, *, Е. Ю. Подшибякина¹, А. С. Самойло¹,
А. М. Жижаяев², А. Н. Городищева³, М. Н. Васильева¹

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

²Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”,
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева,
пр. им. газеты “Красноярский рабочий”, 31, Красноярск, 660037 Россия

*e-mail: shimanaf@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

Разработан способ изготовления двухслойных керамических тиглей из кварца с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора в количестве 25 мас. %. Исследовано смачивание контейнерного материала расплавом германия в среде аргона при температуре 1000°C. Установлено, что краевой угол смачивания составляет 128° и на ~8° превышает угол смачивания кварцевой керамики, не содержащей добавку BN. Рассчитанная по углу смачивания величина работы адгезии составила 0.25 Дж/м².

Ключевые слова: германий, расплав, тигли, плавленный кварц, нитрид бора, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X21020111

ВВЕДЕНИЕ

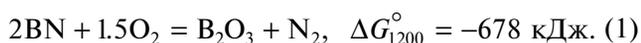
Область применения кристаллов полупроводникового германия, обязательным требованием к которым является низкое содержание дефектов и посторонних примесей, включает космическую фотовольтаику и электронную технику, полупроводниковые детекторы, инфракрасную аппаратуру и тепловизоры [1–4]. В технологии получения совершенных кристаллов германия высокой чистоты важную роль играет материал тигля для расплава. Традиционно в этом качестве используется графит. Вместе с тем при использовании графитовых тиглей эффективный коэффициент распределения ряда примесей в Ge, например Al, В, Ga, при низком содержании приближается к единице и, соответственно, очистка от них не осуществляется [5]. Одним из путей решения данной проблемы является применение новых контейнерных материалов. К их числу относятся нитрид бора, материалы на основе оксида кремния, сапфир, стеклоуглерод, нитрид алюминия. Наиболее часто в технологии германия используются кварцевые контейнеры, в том числе двухслойные тигли с ультрачистым внутренним слоем [4–10].

В работе [10] нами предложен способ изготовления двухслойных кварцевых тиглей по керамической технологии с использованием для их формования метода шликерного литья, получившего широкое распространение при производстве керамических изделий из кварца различного назначения. Суть способа состоит в том, что на внутреннюю поверхность кварцевого тигля, изготовленного по шликерной технологии, наносится, также методом шликерного литья, слой особо чистого синтетического SiO₂, который контактирует с расплавом в ходе выращивания кристалла.

Поскольку в процессе выращивания примеси, содержащиеся во внутреннем слое тигля, могут переходить в расплав, загрязняя его, важную роль играет фактор смачивания материала расплавом, так как он определяет кинетику его растворения. Помимо этого, от краевого угла смачивания зависят форма мениска расплава и, соответственно, адгезия материала тигля к германию, оказывающая влияние на его способность отделяться от контейнера при разгрузке [7].

Исследование смачивания твердых поверхностей расплавленным германием проведено в работах [7, 11–13], в которых установлено, что угол смачивания поверхности плавленного кварца мо-

жет изменяться в интервале от 100° до 150° в зависимости от содержания примесей в кварце, парциального давления кислорода в газовой среде, шероховатости поверхности и других факторов. Показано также, что из числа контейнерных материалов менее всего расплавом германия смачивается нитрид бора, для которого в аргоново-водородной смеси краевой угол смачивания составляет 173° [11–13]. Однако изготовление тиглей с внутренним слоем из нитрида бора, как и крупногабаритных контейнеров, полностью состоящих из нитрида бора, является сложной технической задачей, что обусловлено его высокой температурой плавления [14]. В связи с этим предлагается при изготовлении кварцевых тиглей для расплава германия использовать нитрид бора в качестве добавки для создания композитного внутреннего слоя, содержащего BN в комбинации с оксидом кремния [15]. Известен керамический материал на основе кварцевого стекла, включающий нитрид бора в количестве 0.5–1 мас. % [16]. Авторами работы [16] BN использовался для снижения температуры спекания материала на воздухе и повышения его механической прочности вследствие окисления нитрида бора с образованием легкоплавкого B₂O₃ по реакции



Цель настоящей работы – получение двухслойных керамических кварцевых тиглей с внутренним слоем на основе оксида кремния с добавкой нитрида бора для уменьшения смачивания рабочей поверхности расплавом германия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные керамические тигли, а также образцы для исследований изготавливали методом шликерного литья в гипсовую форму. Приготовление водной суспензии, содержащей 70 мас. % твердой фазы, осуществляли по методике одностадийного мокрого помола плавного кварца в шаровой мельнице при соотношении массы шаров и массы загрузки 3 : 1. Продолжительность помола составляла 48 ч. После естественной сушки тигля на его рабочую поверхность также методом шликерного литья наносили композитный слой, содержащий аморфный оксид кремния и нитрид бора, толщиной ~200 мкм. На заключительной стадии полученный полуфабрикат подвергали обжигу в атмосфере аргона при 1200°С в течение 2 ч [15]. Обжиг при более высокой температуре невозможен, так как выше 1200°С происходит кристаллизация аморфного оксида кремния с образованием кристобалита [10].

В качестве сырья использовали порошок плавного кварца (ТУ-5726-017-00288679-2008) с кон-

центрацией примесей ~0.05 мас. % и нитрид бора гексагональный, массовая доля вторых фаз (B₂O₃ и B₂C) в котором, согласно ТУ 2-036-707-77, не превышала 1.7%.

Кинетику спекания и тепловое линейное расширение экспериментальных образцов изучали с помощью dilatометра DIL 402-C (Netzsch). Процесс усадки исследовали в ходе изотермической выдержки при температуре 1150°С, тепловое линейное расширение образцов определяли при непрерывном повышении температуры с постоянной скоростью 5°С/мин.

Эксперименты по определению краевого угла смачивания проводили на подложках в форме прямоугольной пластины 2 × 2 см с использованием установки “Капля” (ОАО Гиредмет) при температуре 1000°С в среде аргона (ГОСТ 10157-2016).

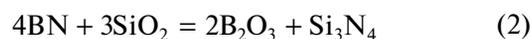
Концентрацию примесей в кварце определяли методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Solaar M6 (Thermo Electron Corp.).

Для исследования микроструктуры и определения размера микронеровностей на поверхности исследуемых образцов применяли сканирующий электронный микроскоп TM-3000 (Hitachi) и оптический микроскоп Axio Observer A1 (Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Двухслойные кварцевые тигли для расплава Ge с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора, должны отвечать условиям термодинамической совместимости компонентов композита BN/SiO₂ и термомеханической совместимости внутреннего слоя с материалом основы.

Стандартное значение энергии Гиббса ΔG_{1223}° реакции



при температуре расплава германия в ходе выращивания кристалла, равной приблизительно 950°С (1223 К), составляет +320 кДж, что указывает на отсутствие взаимодействия между BN и SiO₂, т.е. на их термодинамическую совместимость. Наряду с этим, с учетом реакции (1) можно заключить, что для предотвращения окисления BN кислородом синтез и эксплуатацию контейнерного материала, содержащего нитрид бора, необходимо проводить в среде инертного газа или азота.

Для оценки термомеханической совместимости внутреннего слоя с поверхностью кварцевого тигля проведены сравнительные исследования теплового линейного расширения и линейной

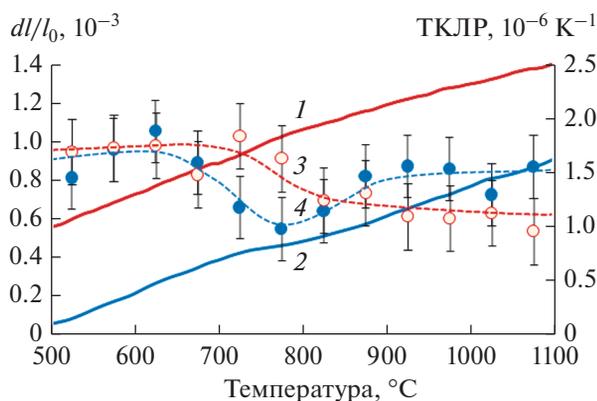


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения (1 и 2) и среднего ТКЛР (3 и 4) образцов кварцевой керамики (1 и 3) и композита BN/SiO₂ (2 и 4).

усадки материала композита BN/SiO₂ и кварцевой керамики.

На рис. 1 приведены зависимости относительного удлинения и среднего температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) материала BN/SiO₂, содержащего 25 мас. % нитрида бора, и кварцевой керамики в диапазоне температур от 500 до 1100 °С.

Как следует из сопоставления экспериментальных данных (рис. 1), в исследуемом интервале температур измеряемые значения ТКЛР экспериментальных образцов очень близки, величина ТКЛР изменяется от $\sim 1.0 \times 10^{-6}$ до $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 2 представлены кинетические кривые спекания порошковых образцов из плавленного кварца и композита BN/SiO₂ в среде аргона в процессе изотермической выдержки при температуре 1150 °С.

Установлено, что значения относительной усадки dl/l_0 при температуре 1150 °С в течение 1 ч для керамического образца из плавленного кварца и композита BN/SiO₂ составляют ~ 1.1 и $\sim 1.2\%$ соответственно, т.е. практически совпадают, что свидетельствует о термомеханической совместимости материала контейнера и исследуемого композита BN/SiO₂.

Для формирования внутреннего слоя тигля на поверхность полуфабриката из плавленного кварца наносили шликер с составом BN/SiO₂, содержащий BN в количестве до 25 мас. %. Увеличение количества нитрида бора приводило к тому, что внутренний слой получался неоднородным и растрескивался либо в ходе сушки изделия, либо при обжиге.

Гранулометрический состав кварцевого порошка в шликере, используемом для изготовления тигля и формирования внутреннего слоя на его поверхности, представлен в табл. 1. Размер зе-

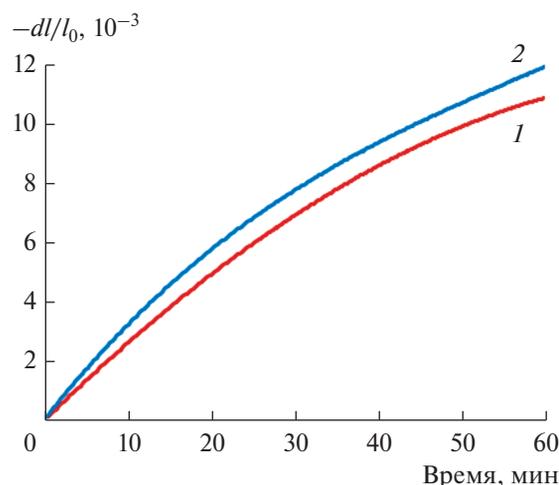


Рис. 2. Кинетические кривые спекания порошковых образцов SiO₂ (1) и BN/SiO₂ (2) при температуре 1150 °С.

рен в порошке изменяется от ~ 1 до ~ 50 мкм с преобладанием фракции от 3 до 10 мкм, доля которой составляет $\sim 70\%$.

На рис. 3 представлены микрофотографии внутреннего слоя BN/SiO₂ на границе раздела с кварцем (а) и вблизи поверхности (б), из которых следует, что размер зерен в поверхностном слое изменяется от ~ 5 до ~ 50 мкм, размер микронеровностей на поверхности составляет от 5 до 10 мкм. Установлено, что материал внутреннего слоя имеет плотность 1.8 г/см^3 и пористость 14.0% .

Проведены исследования смачивания шероховатой поверхности внутреннего слоя тигля расплавом германия. В качестве образцов сравнения использовали кварцевую керамику, не содержащую нитрид бора, имеющую такую же шероховатость, как в работе [7], и пластину из плавленного кварца с полированной поверхностью. Содержание примесей в материале пластины, так же как в плавленном кварце, предназначенном для приготовления шликера, составляло ~ 0.05 мас. %. В исследуемых образцах преобладали такие примеси, как Na, K, Al и Fe.

Установлено, что углы смачивания θ расплавом германия поверхностей композитного слоя и кварцевой керамики составляют 128° и 120° соответственно. Таким образом, добавление нитрида

Таблица 1. Гранулометрический состав порошка плавленного кварца

Размер частиц, мкм	≤ 1.0	3–5	5–10	10–50
Содержание частиц, мас. %	5.0	30.0	40.0	25.0

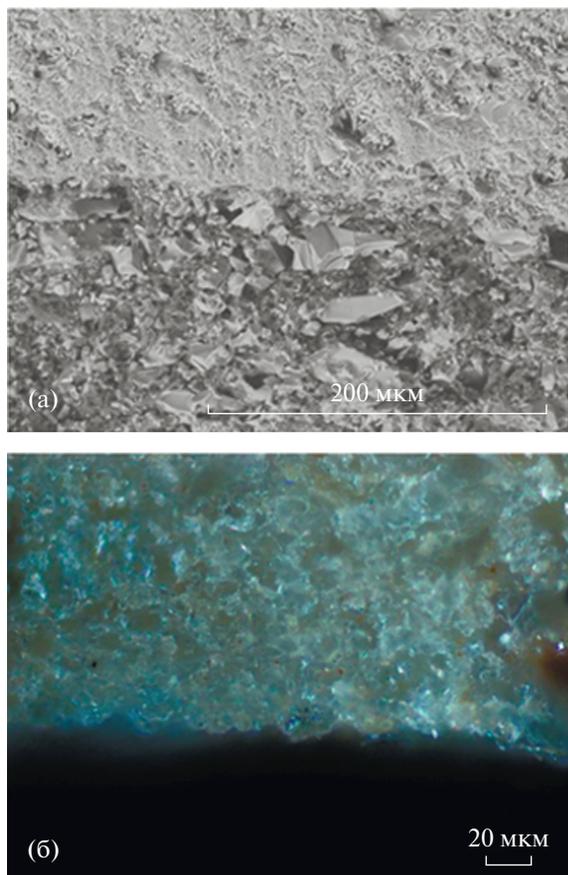


Рис. 3. Микроструктура внутреннего слоя BN/SiO₂ на границе раздела с кварцем (а) и вблизи поверхности (б).

бора в состав внутреннего слоя приводит к возрастанию краевого угла смачивания на 8°.

В данной работе продемонстрирована принципиальная возможность создания двухслойных керамических тиглей из кварца с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора, добавка которого в состав керамики уменьшает ее смачивание расплавом Ge. Для достижения более высокой чистоты контейнерного материала, необходимой в полупроводниковой технологии, в работах [7, 10] предложено использовать для формирования покрытия высокочистый аморфный SiO₂ с суммарной концентрацией примесей ~0.001 мас. %, синтезированный золь–гель–методом с использованием тетрахлорсилана (SiCl₄) квалификации “ос. ч.”.

Угол смачивания полированного кварцевого стекла расплавом германия, так же как в работе [7], составил ~100°. С учетом полученных данных можно заключить, что смачивание расплавом германия шероховатой поверхности образцов кварцевой керамики значительно ниже – в зависимости от состава на 20° и 28°, чем гладкой поверхности кварцевого стекла. Данную законо-

мерность можно объяснить на основе уравнения Венцеля–Дерягина

$$\cos \theta_{\text{ш}} = K \cos \theta_0, \quad (3)$$

где $\theta_{\text{ш}}$ – угол смачивания шероховатой поверхности расплавом; θ_0 – истинный краевой угол, или угол смачивания гладкой поверхности; K – коэффициент шероховатости ($K > 1$). Приведенное уравнение указывает на возрастание краевого угла с увеличением шероховатости в случае несмачиваемой поверхности.

Подстановкой полученных экспериментальных данных в уравнение Дюпре–Юнга

$$W = \sigma(1 + \cos \theta), \quad (4)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава германия, θ – краевой угол смачивания, рассчитана работа адгезии W расплава германия к исследуемым материалам. Поверхностное натяжение расплава германия находили по формуле

$$\sigma = 591 - 0.08(T - T_{\text{пл}}) \times 10^{-3} \text{ Н/м}, \quad (5)$$

где T – температура измерения.

По результатам расчетов выявлено, что работа адгезии расплава Ge к поверхности слоя BN/SiO₂ составляет 0.25 Дж/м², для кварцевой керамики и гладкой поверхности стекла она равна 0.30 и 0.55 Дж/м² соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В технологии полупроводникового германия целесообразно использовать изготовленные по керамической технологии кварцевые тигли для расплава Ge с композитным внутренним слоем BN/SiO₂, так как добавка нитрида бора в состав керамики уменьшает ее смачивание расплавом Ge.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, проект FSRZ-2020-0013, с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dimroth F., Kurtz S.* High-Efficiency Multijunction Solar Cells // MRS Bull. 2007. V. 32. № 3. P. 230–235. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.27>
2. *Taishi T., Ise H., Murao Y.* Czochralski-Growth of Germanium Crystals Containing High Concentrations of Oxygen Impurities // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. № 19. P. 2783–2787. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.045>
3. *Luque A., Hegedus S.* Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Chichester: Wiley, 2003. 1168 p.

4. *Claeys L., Simoen E.* Germanium-Based Technologies: from Materials to Devices. Oxford: Elsevier, 2007. 449 p.
5. *Hubbard G.S., Haller E.E., Hansen W.L.* Zone Refining High-Purity Germanium // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1978. V. 25. № 1. P. 362–370.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1978.4329333>
6. *Depuydt B., Theuwis A., Romandic I.* Germanium: from the First Application of Czochralski Crystal Growth to Large Diameter Dislocation-Free Wafers // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2006. V. 9. № 4. P. 437–443.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.08.002>
7. *Подкопаев О.И., Шиманский А.Ф., Кулаковская Т.В., Городищева А.Н., Голубовская Н.О.* Контейнеры из аморфного диоксида кремния для глубокой очистки германия методом зонной плавки // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1163–1167.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16100122>
8. *Rajput R.K.* Basic Electrical and Electronics Engineering. New Delhi: Laxmi Publications, 2005. 788 p.
9. Heraeus Conamic – backbone of the information age [Электронный ресурс] / Heraeus Holding GmbH. – Режим доступа: https://www.heraeus.com/en/hqs/fused_silica/home_hqs.aspx
10. *Шиманский А.Ф., Пивинский Ю.Е., Савченко Н.С., Подкопаев О.И.* Способ получения кварцевых тиглей: Патент РФ, № 2333900. 20.09.2008.
11. *Kaiser N., Cröll A., Szofran F.R., Cobb S.D., Benz K.W.* Wetting Angle and Surface Tension of Germanium Melts on Different Substrate Materials // J. Cryst. Growth. 2001. V. 231. № 4. P. 448–457.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01480-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01480-4)
12. *Cröll A., Salk N., Szofran F.R., Cobb S.D., Volz M.P.* Wetting Angles and Surface Tension of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ Melts on Different Substrate Materials // J. Cryst. Growth. 2002. V. 242. P. 45–54.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01347-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01347-7)
13. *Cröll A., Lantzsch R., Kitanov S., Salk N., Szofran F.R., Tegetmeier A.* Melt-Crucible Wetting Behavior in Semiconductor Melt Growth Systems // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. P. 669–675.
<https://doi.org/10.1002/crat.200310081>
14. *Malmqvist J., Tegman R.* Boron Nitride Coated Ceramic Crucible with a Hole in the Bottom – a New Device Replacing Expensive Crucibles for the Preparation of Fusion Bead Samples for X-ray Fluorescence Analysis // Anal. Commun. 1997. V. 34. P. 343–350.
<https://doi.org/10.1039/A706796H>
15. *Шиманский А.Ф., Подшибякина Е.Ю., Васильева М.Н., Кулаковская Т.В., Павлюк Т.О.* Способ получения кварцевых тиглей: Патент РФ, № 2688705. 22.05.2019.
16. *Суздальцев В.И., Бородай Ф.Я.* Керамический материал: А. св. СССР, № 501052. 30.01.1976.

УДК 669.15:621.318.1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗМЕРЫ И КОЛИЧЕСТВО ПОР В ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННЫХ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. И. В. Беляев¹, А. А. Павлов², В. Е. Баженов³, А. А. Степнов⁴, А. В. Киреев^{1, *}

¹Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

²ООО «Технологии плазменного напыления», ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

⁴ООО «Центр плазменного напыления», ул. Куйбышева, 26, Владимир, 600026 Россия

*e-mail: ariant-tp@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Исследованы зависимости размеров и количества пор в плазменно-напыленных изделиях из оксида алюминия от термической обработки по различным режимам. Исследования проводили на образцах размером $100 \times 100 \times 2$ мм с использованием методов рентгеновской компьютерной томографии, количественного фазового анализа и растровой электронной микроскопии. Установлено, что количество и размеры пор при увеличении температуры термической обработки изменяются немонотонно, что связано с полиморфными превращениями оксида алюминия, происходящими при нагреве, сопровождающимися изменением усредненной плотности и связанным с этим изменением объема материала изделия. Экстремумы на зависимостях количества как мелких, так и крупных пор от температуры наблюдаются при $\sim 1100^\circ\text{C}$. При этой температуре количество мелких пор сильно уменьшается, а количество крупных пор, наоборот, увеличивается. При дальнейшем повышении температуры до 1300°C происходит обратный процесс: количество мелких пор сильно увеличивается, а количество крупных пор столь же сильно уменьшается. Последнее связано с превращением $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящим с высокой интенсивностью и сопровождающимся сильным возрастанием плотности материала плазменно-напыленного изделия и его охрупчиванием.

Ключевые слова: оксид алюминия, плазменное напыление, пористость, термическая обработка, полиморфные превращения, усредненная плотность, изменение объема

DOI: 10.31857/S0002337X21020032

ВВЕДЕНИЕ

Изделия, изготовленные из оксида алюминия методом плазменного напыления, являются пористыми [1–3]. Их термическая обработка приводит к изменению общей пористости. Ранее было установлено, что при увеличении температуры термической обработки общая пористость материала плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия изменяется немонотонно [4, 5]. Однако не выяснено, имеет ли место изменение размеров пор и их количества при повышении температуры термической обработки этих изделий. В работе [6] приведены данные об изменении размеров пор в плазменно-напыленных изделиях из некоторых оксидных материалов. Показано, что при повышении температуры термической обработки изделий из этих материалов происходит укрупнение пор. О том, имеет ли подобное явление общий ха-

рактер для всех материалов плазменно-напыленных изделий, достоверные сведения отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния термической обработки на размеры и количество пор в плазменно-напыленных изделиях из оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах размером $100 \times 100 \times 2$ мм, изготовленных из чистого оксида алюминия методом плазменного напыления. В качестве материала для напыления использовали электрокорунд белый в виде порошка со средним размером частиц 32 мкм.

Плазменное напыление проводили при помощи автоматизированной установки УПН-350 (Россия), оснащенной плазмотроном водяного охла-

ждения с поперечно обдуваемой дугой и вращающимся анодом. Подачу порошкового материала осуществляли в прикатодную зону плазмотрона при помощи тарельчатого питателя-дозатора. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух [2, 4, 7]. Режимы напыления во всех случаях были одинаковыми: величина тока дуги плазмотрона составляла 125–130 А, напряжение 200–210 В, давление плазмообразующего газа (воздуха) 0.5 МПа, дистанция напыления 200 мм, скорость перемещения плазмотрона относительно напыляемой поверхности 20 мм/с.

Полученные образцы подвергали термической обработке в открытой камерной печи сопротивления марки LN 30/13 фирмы Nabertherm (Германия). Температура термической обработки составляла 800°C (режим 1), 950°C (режим 2), 1100°C (режим 3) и 1300°C (режим 4). Выдержка при заданной температуре во всех случаях составляла 1 ч.

После завершения процесса термической обработки по каждому из режимов оценивали количество и размеры пор (их объемы), а также общую пористость материала образца. Измерения проводили методом рентгеновской компьютерной томографии при помощи установки Nanotex (Германия) с последующей обработкой полученных данных в программе Volume Graphics VG Studio MAX 3.2. Такие же измерения проводили на образцах, не подвергавшихся термической обработке.

Порами в данном методе исследования считаются любые дефекты, образующие полость определенного объема. К ним относятся полости, образованные вследствие неполного прилегания друг к другу недорасплавленных в плазме частиц, захвата газов, протекания усадочных процессов, вследствие образования трещин и расслоений материала изделия. В связи с этим поры характеризуются не геометрическими размерами, а объемами их полостей.

Принцип определения объема и количества пор методом рентгеновской компьютерной томографии заключается в определении управляющей программой дефектов на контрасте серого цвета и в выстраивании матрицы из вокселей — элементарных объемов в виде кубов с разрешением по грани куба 1 мкм. Объем каждого дефекта определяется как сумма вокселей, вмещающихся в объем данного дефекта. Диапазон сканирования задается размерами исследуемого образца. Результаты в виде количества и объема дефектов представляются в графическом и табличном видах. Эти результаты относятся ко всему объему исследуемого образца. Общая пористость образца определяется суммированием объемов всех дефектов. Погрешность определения объема дефектов данным методом составляет 1.5–3%.

Фазовый состав материала до и после термической обработки определяли методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker AXS (Германия) с использованием специальной программы обработки данных TOPAS.

Металлографические исследования проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием установки Tescan Vega 3 SBV (Чешская Республика).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные методом компьютерной томографии данные о количестве и размерах (объемах) пор в исследуемых образцах в виде гистограмм приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, увеличение температуры термической обработки приводит к изменению и размеров (объемов) пор, и их количества. Изменения эти являются немонотонными. При повышении температуры термической обработки соотношение между количеством мелких и крупных пор изменяется сначала в сторону сильного снижения количества мелких пор, а затем, наоборот, в сторону столь же сильного увеличения их количества. Для большей наглядности динамика изменения количества пор различных размеров (объемов) при увеличении температуры термической обработки представлена в виде графиков на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимость количества как мелких, так и крупных пор от температуры термической обработки имеет ярко выраженный экстремальный характер. Причем для мелких пор объемом $(2-8) \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ эта зависимость имеет вид кривой с минимумом при температуре 1100°C, а для пор объемом $1 \times 10^{-5} \text{ мм}^3$ и более — с максимумом при этой же температуре.

При увеличении температуры термической обработки от комнатной до 800°C наблюдается общее уменьшение количества пор всех размеров (объемов). Однако интенсивность снижения количества мелких пор при этом значительно выше, чем крупных. Так, количество пор объемом $2 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ уменьшается более чем в 100 раз (с 100000 до 670 штук), объемом $(6-8) \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ — примерно в 3 раза, а объемом $(2-4) \times 10^{-5} \text{ мм}^3$ — всего лишь в 1.5–2 раза.

Увеличение температуры термической обработки до 950°C сопровождается незначительным увеличением количества пор всех (как малых, так и больших) размеров (объемов). Но после проведения термической обработки при температуре 1100°C мелкие поры объемом $(2-8) \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ исчезают вообще, а количество пор, объемы которых превышают $1 \times 10^{-5} \text{ мм}^3$, наоборот, резко воз-

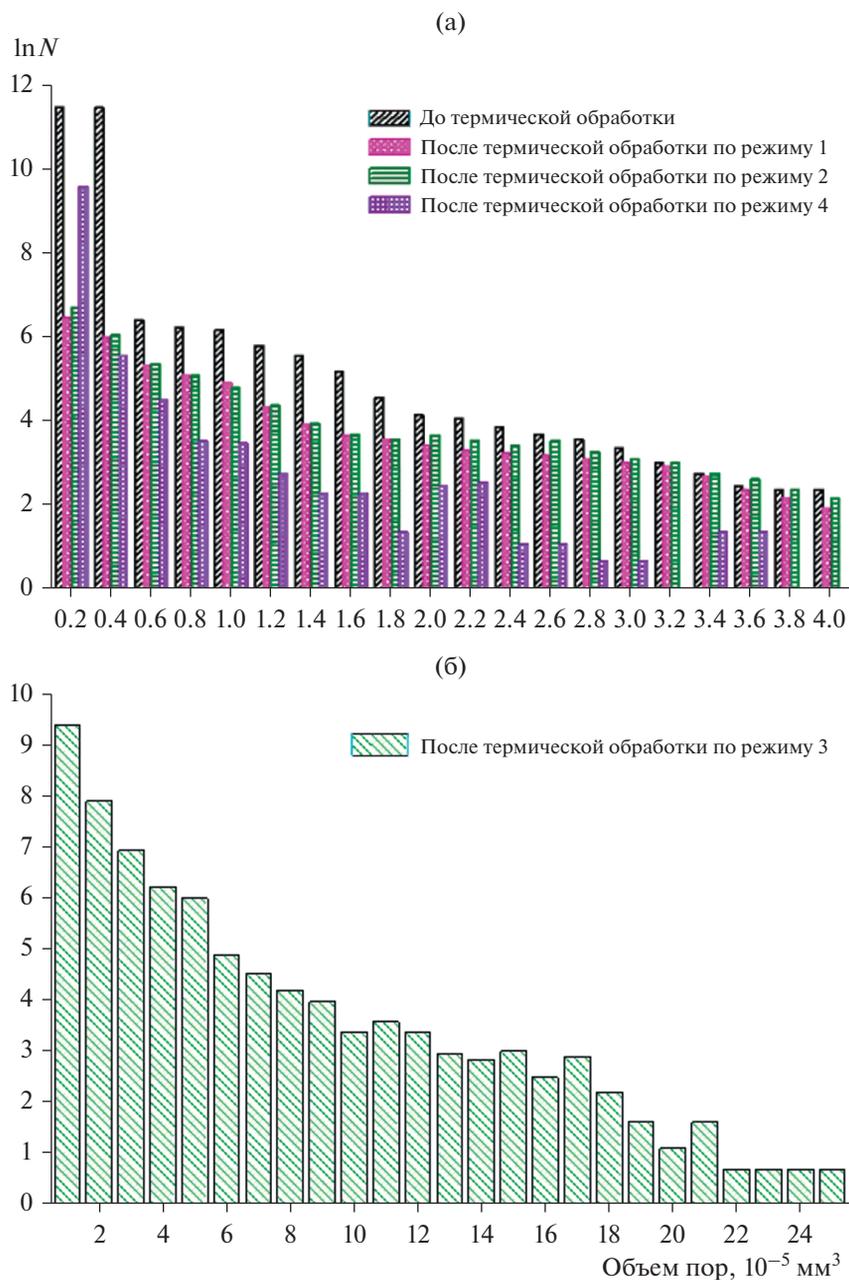


Рис. 1. Данные о количестве (N) и размерах пор в плазменно-напыленных образцах из оксида алюминия до (а) и после (б) термической обработки.

растает (в 50–100 раз). Кроме того, в небольшом количестве появляются еще более крупные поры, объем которых превышает $1 \times 10^{-4} \text{ мм}^3$ (см. рис. 16). Однако после проведения термической обработки при температуре 1300°C мелкие поры объемом $2 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ вновь появляются в большом количестве (1500 штук), а количество пор объемом $(2\text{--}4) \times 10^{-5} \text{ мм}^3$ резко снижается (в 200–500 раз).

Для объяснения причин изменения количества пор и их размеров при повышении температуры термической обработки плазменно-напылен-

ных изделий использовали данные об изменении фазового состава и общей пористости материала этих изделий. Эти данные были получены методами количественного рентгенофазового анализа и компьютерной томографии и представлены в виде графиков на рис. 3 [4].

Из рис. 2 и 3 видно, что экстремумы на температурных зависимостях фазового состава, общей пористости и количества пор определенных размеров (объемов) совпадают.

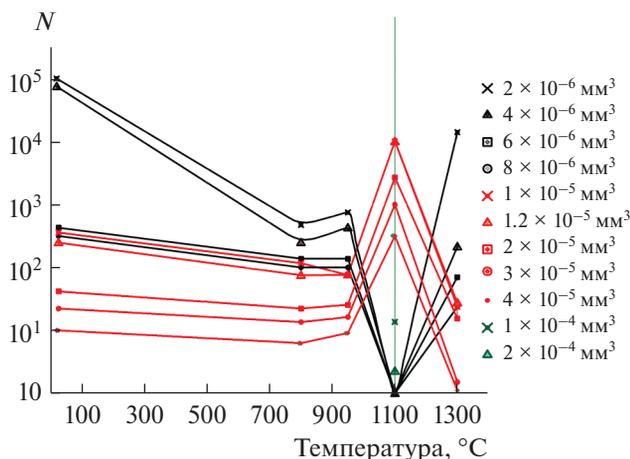


Рис. 2. Изменение количества пор (N) различных размеров (объемов) при увеличении температуры термической обработки.

Уменьшение количества пор всех размеров при увеличении температуры термической обработки до 800°C сопровождается общим снижением пористости с 18.9 до 12.5% (т.е. на 33.86%) и изменением фазового состава материала. Количество $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается с 58.9 до 50.2%, а количества $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наоборот, увеличиваются с 31.3 до 38% ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) и с 9.8 до 11.8% ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Следует отметить, что α -, γ - и δ -модификации Al_2O_3 имеют различную плотность. Так, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет плотность 4 г/см^3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 3.6 г/см^3 , а $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 2.4 г/см^3 [4, 8–10]. Поэтому любые изменения фазового состава сопровождаются изменением плотности материала, а следовательно, изменением его объема. Здесь следует говорить об усредненной плотности материала. Усредненную плотность материала в исходном состоянии и при его нагреве до температур 800, 950, 1100 и 1300°C определяли по правилу аддитивности с использованием данных о фазовом составе материала плазменно-напыленного изделия при данной температуре (рис. 3), а также данных о плотности α -, γ - и δ -модификаций Al_2O_3 . Результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при увеличении температуры термической обработки вплоть до 1100°C , когда содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ непрерывно уменьшается, а $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ непрерывно нарастает, значения

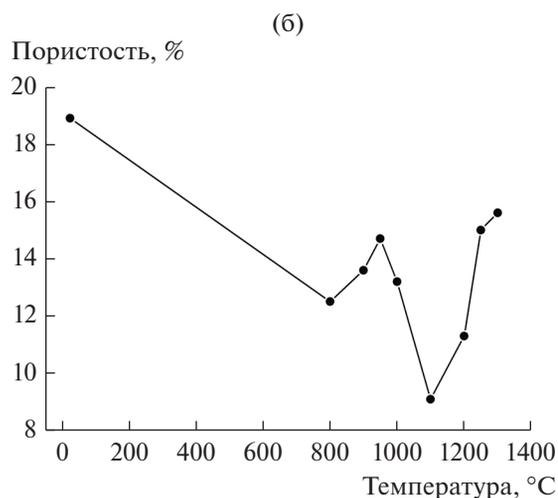
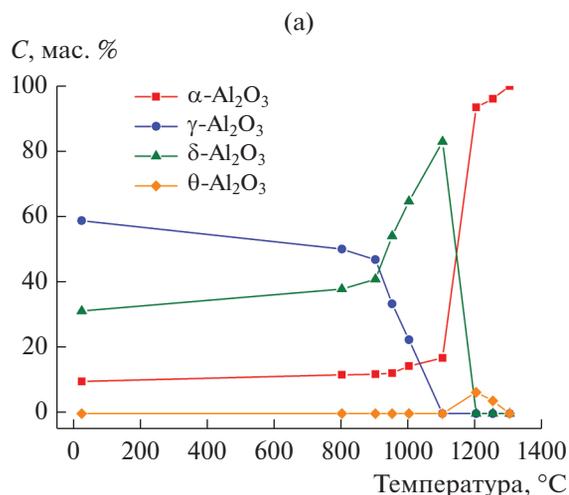


Рис. 3. Изменения фазового состава (а) и пористости (б) плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия при их термической обработке по режимам 1–4 [4].

усредненной плотности материала последовательно уменьшаются. При 1100°C , когда $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ полностью переходит в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, величина $\rho_{\text{ср}}$ принимает минимальное значение, равное 2.67 г/см^3 . После термической обработки при 1300°C , когда все промежуточные фазовые модификации оксида алюминия переходят в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\rho_{\text{ср}}$ вновь резко возрастает и становится равным значению плотности α -модификации Al_2O_3 , т.е. $4.0 (3.99) \text{ г/см}^3$.

Таблица 1. Расчетные значения усредненной плотности материала плазменно-напыленного изделия из оксида алюминия до и после термических обработок по режимам 1–4

Режим	Без термической обработки	Режим 1 (800°C)	Режим 2 (950°C)	Режим 3 (1100°C)	Режим 4 (1300°C)
$\rho_{\text{ср}}, \text{ г/см}^3$	3.26	3.19	3	2.67	4.0 (3.99)

Примечание. Продолжительность всех термообработок 1 ч.

Вышеописанные изменения плотности будут неизбежно приводить к соответствующим изменениям объема материала плазменно-напыленного изделия. Объем материала при увеличении температуры вплоть до 1100°C будет непрерывно увеличиваться, а в интервале температур 1100–1300°C – резко уменьшаться.

Сопоставляя данные табл. 1 и вышеприведенные рассуждения об изменении объема материала при нагреве с данными об изменении пористости (рис. 3) можно легко увидеть, что характер изменения пористости при нагреве соответствует характеру изменения $\rho_{\text{ср}}$. В интервале от комнатной температуры до 1100°C, когда усредненная плотность материала непрерывно уменьшается (а объем материала, соответственно, увеличивается), пористость также уменьшается. В интервале температур 1100–1300°C, когда плотность материала резко возрастает (а объем материала, соответственно, резко уменьшается), пористость также резко увеличивается.

Как видно из рис. 1 и 2, уменьшение пористости в интервале от комнатной температуры до 800°C происходит в основном за счет уменьшения количества мелких пор, хотя количество крупных пор также уменьшается. Главной причиной уменьшения количества пор (как малых, так и больших) на этом температурном участке, по-видимому, является увеличение объема материала, происходящее вследствие снижения значения его усредненной плотности.

Поскольку изменения содержаний γ - и δ -модификаций Al_2O_3 происходят с большей интенсивностью по сравнению с α - Al_2O_3 , объем материала плазменно-напыленного изделия, по-видимому, будет увеличиваться. Пористость при этом закономерно снижается.

Общее уменьшение количества пор всех размеров при увеличении температуры термической обработки до 800°C можно объяснить также удалением из материала изделия кристаллизационной влаги. Кристаллизационная влага всегда присутствует в материалах этих изделий, если плазмообразующим газом является воздух, а процесс плазменного напыления проводят с использованием водяного охлаждения оправки. Объем, занимаемый частицами влаги в материале плазменно-напыленного изделия, идентифицируется рентгеновским компьютерным томографом как пора. При нагреве изделия влага испаряется. При этом в материале изделия развивается довольно высокое давление, создаваемое расширяющимся паром. Это приводит к микродеформациям материала, к микроперемещениям, в результате чего объемы, ранее занимаемые частицами влаги, идентифицируемые как поры, исчезают или уменьшаются в размерах. Известно, что процесс дегидратации переходных

форм оксида алюминия продолжается вплоть до высоких температур [8–13].

Процессы, связанные с обезвоживанием и с полиморфными превращениями материала при нагреве образца, происходят одновременно. В связи с этим количественно оценить изменение объема, вызванное исключительно процессом обезвоживания материала образца, по-видимому, не представляется возможным.

В интервале температур 950–1100°C в материале плазменно-напыленного изделия происходит процесс интенсивного уменьшения содержания γ - Al_2O_3 с 33.9% до нуля, а содержание δ - Al_2O_3 , наоборот, интенсивно возрастает с 54 до 83% и достигает своего максимума. Содержание α - Al_2O_3 увеличивается с 12.1 до 17%. При этом $\rho_{\text{ср}}$ снижается с 3.0 до 2.67 г/см³. Из рис. 2 видно, что количество мелких пор объемом $(2-8) \times 10^{-6}$ мм³ в этом температурном интервале уменьшается до нуля, а количество более крупных пор объемом более 1×10^{-5} мм³, наоборот, резко увеличивается. Главной причиной этого, по-видимому, является интенсивное увеличение объема материала вследствие сильного снижения $\rho_{\text{ср}}$. Возможность укрупнения пор свидетельствует о сохранении пластичности материала и способности к перемещению без нарушения сплошности (т.е. к пластической деформации). Общая пористость при этом уменьшается (см. рис. 3).

В интервале температур 1100–1300°C в материале плазменно-напыленного изделия происходит полиморфное превращение δ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . В результате этого превращения модификация δ - Al_2O_3 полностью исчезает. Переход δ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 происходит с высокой интенсивностью и сопровождается резким возрастанием $\rho_{\text{ср}}$ материала с 2.67 до 4.0 г/см³. В материале появляется большое количество мелких пор объемом $(2-4) \times 10^{-6}$ мм³, а количество сравнительно крупных пор объемом более 1×10^{-5} мм³, наоборот, резко уменьшается. Общая пористость материала при этом возрастает (см. рис. 3). Резкое увеличение мелких пор, по-видимому, связано с сильным уменьшением объема материала вследствие возрастания его плотности. Вновь появившиеся поры имеют вид мелких трещин, что свидетельствует об утрате пластичности материала и возрастании его хрупкости [2, 8, 9, 14, 15]. Из результатов компьютерной томографии следует, что при нагреве образца в интервале 1100–1300°C количество вновь появившихся пор-трещин объемом 2×10^{-6} мм³ составляет 15000 штук, объемом 4×10^{-6} мм³ – 270 штук, объемом 6×10^{-6} мм³ – 93 штуки, объемом 8×10^{-6} мм³ – 35 штук.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Количество и размеры пор в материале плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия при увеличении температуры изменяются. Изменения эти носят немонотонный характер и связаны с полиморфными превращениями оксида алюминия, происходящими при нагреве, сопровождающимися изменением усредненной плотности материала изделия и связанным с этим изменением объема материала изделия.

Такие изменения количества и размеров пор характерны именно для плазменно-напыленных изделий из оксида алюминия, материал которых сразу после завершения процесса напыления представляет собой набор фазовых модификаций Al_2O_3 , которые при нагреве претерпевают полиморфные превращения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” по научному проекту № ФЦПР1185/19 (Соглашение № 075-15-2019-1838).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудинов В.В., Иванов В.Н.* Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 192 с.
2. *Матрёнин С.В., Слосман А.И.* Техническая керамика. Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
3. *Rice R.W.* The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: A Summary Review // *Key Eng. Mater.* 1995. V. 115. P. 1–20.
4. *Belyaev I., Stepnov A., Bazhenov V., Pavlov A., Kireev A.* Influence of Polymorphic Transformations on the Porosity of Plasma-Sprayed Products from Pure Aluminum Oxide // (METAL-2019 28-th Int. Conf. on Metallurgy and Materials. Brno. 2019. Conf. Proc. Ostrava: TANGER, 2019. P. 968–972.
5. *Stepnov A.A., Belyaev I.V., Bazhenov V.E., Pavlov A.A., Kireev A.V.* Control over the Porosity of Plasma Sprayed Aluminum Oxide Parts by Heat Treatment // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 12. P. 1214–1222. ISSN 0020-1685.
6. *Кудинов В.В., Бобров Г.В.* Нанесение покрытий напылением. Теория, технология, материалы. Учебник для вузов. М.: Машиностроение, 1992. 432 с.
7. *Фролов В.Я., Клубникин В.С., Петров Г.К., Юшин Б.А.* Техника и технологии нанесения покрытий. С-Пб: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 387 с.
8. Керамика высокоогнеупорных окислов. / Под ред. Полубояринова Д.Н. и Попильского Р.Я. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
9. Физико-химические свойства окислов. / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
10. *Косенко Н.Ф.* Полиморфизм оксида алюминия // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 3–16.
11. *Aguilar-Santillan J., Balmori-Ramirez H., Bradt R.C.* Sol-Gel Formation and Kinetic Analysis of the in-situ/Seif-Seeding Transformation of Bayerite [$Al(OH)_3$] to Alpha-Alumina // *J. Ceram. Proc. Res.* 2004. V. 5. № 3. P. 196–202.
12. *Bagwell R.B., Messing G.L.* Effect of Seeding and Water Vapor on the nucleation and Growth of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 4. P. 825–832.
13. *Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Муравьёва Г.П., Крейсберг В.А.* Кинетика и механизм формирования структуры легированного корунда в водном флюиде // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2008. Т. 3. № 4. С. 11–34.
14. *Кашеев И.Д.* Свойства и применение огнеупоров. Справочное издание. М.: Теплотехник, 2004. 352 с.
15. *Shun Hao, Chang-Jun Li, Guan-Jun Yang.* Influence of Deposition Temperature on the Microstructures and Properties of Plasma-Sprayed Al_2O_3 Coatings // *J. Therm. Spray Technol.* V. 20. № 1–2. 2011. P. 160–169.

К ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЮ ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН ВЛАДИМИРА КОНСТАНТИНОВИЧА ИВАНОВА



Четвертого февраля 2020 года исполняется 50 лет члену редколлегии журнала “Неорганические материалы”, известному ученому в области неорганической химии, химии твердого тела и неорганического материаловедения, члену-корреспонденту РАН, директору Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН Иванову Владимиру Константиновичу.

В.К. Иванов является одним из пионеров создания и исследования нанозимов — принципиально новых неорганических редокс-активных материалов, имитирующих свойства ферментов. Им предложены подходы к созданию высокопористых аморфных неорганических и гибридных материалов с каталитическими, фотокаталитическими и люминесцентными свойствами. Внесен значимый вклад в разработку новых твердофазных соединений РЗЭ со слоистой и туннельной структурами. Созданы новые материалы — компоненты электрореологических жидкостей и эла-

стомеров для электроуправляемых механических устройств.

В.К. Иванов — профессор Факультета науки о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, под его руководством подготовлено 6 кандидатских диссертаций. Он автор монографий, патентов на изобретения и более 400 научных статей и обзоров в ведущих отечественных и зарубежных журналах. В.К. Иванову присвоено звание почетного профессора Факультета химии и экологической инженерии Технологического университета Цзянсу (Китай).

В.К. Иванов ведет активную организационную работу как председатель ученого совета ИОНХ РАН, председатель диссертационного совета по химии твердого тела при ИОНХ РАН, член бюро ОХНМ РАН, заместитель председателя Научного совета РАН по химической технологии, руководитель секции “Химия поверхности и синтез наноразмерных систем” Научного совета РАН по неорганической химии, член бюро Научного совета РАН по новым конструкционным материалам, член Совета Правительства РФ по грантам для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых, член Совета по научному приборостроению при Министерстве науки и высшего образования РФ, член Экспертного совета по соблюдению прав и социальной защите педагогических и научных работников при Комитете по образованию и науке Государственной Думы РФ, член Общественного совета при Департаменте образования и науки города Москвы, член экспертной комиссии по химико-биологическим наукам МГУ им. М.В. Ломоносова, член экспертной комиссии по присуждению золотой медали имени Н.С. Курнакова, член Королевского химического общества (Великобритания) и Ирландского химического института.

В.К. Иванов — главный редактор реферативного журнала “Химия”, заместитель главного редактора журнала “Химическая технология”, член редакционных коллегий журналов *Molecules*, *Helvion*, *Current Microwave Chemistry*, “Неорганическая химия”, “Неорганические материалы”, “Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах”, “Вестник Московского государственного университета. Серия “Химия””, “Вестник Томского государственного университета. Химия”, “Наносистемы: физика, химия, матема-

тика”, входит в состав президиума Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и исполнительного комитета Российского нейтронографического общества.

Его плодотворная деятельность отмечена премией города Москвы в области образования, премией им. И.В. Гребенщикова РАН, премией Rus-

sian Chemical Reviews Award, медалью РАН для молодых ученых.

Коллектив редакционной коллегии и редакция журнала поздравляют Владимира Константиновича в день юбилея, желают новых творческих успехов в многогранной деятельности, здоровья и благополучия.