

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 11, 2022

Гидрирование магния в присутствии интерметаллического соединения $Mg_2Ni$ <i>В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов</i>	1163
Получение и свойства нанопористого углерода из сферического нанокompозита NbC/C <i>Е. Г. Ильин, А. С. Паршаков, С. Ю. Котцов, М. И. Разумов, Д. Ю. Грызлов</i>	1170
Плазменно-растворный синтез слоистых двойных гидроксидов Zn-Al <i>А. В. Агафонов, Н. А. Сироткин, В. А. Титов, А. В. Хлюстова</i>	1177
Исследование поверхностных превращений в золь–гель-пленках на основе оксида цинка при ультрафиолетовом фотоотжиге методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии <i>А. А. Карманов, И. А. Пронин, Н. Д. Якушова, А. С. Комолов, В. А. Мошников</i>	1184
Формирование наносвитков гидросиликата магния со структурой хризотила из нанокристаллического гидроксида магния и их термически стимулированная трансформация <i>Т. П. Масленникова, Э. Н. Гатина, М. Е. Котова, В. Л. Уголков, Р. Ш. Абиев, В. В. Гусаров</i>	1192
Система $KLa(SO_4)_2-SrSO_4$ при температуре выше $600^\circ C$ <i>Н. Н. Бушуев, А. Н. Егорова, И. И. Плотко</i>	1202
Влияние термообработки расплава $6Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ на фазовый состав и микроструктуру продуктов его кристаллизации <i>Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, М. П. Бундин, А. С. Ясинский, О. В. Юшкова, Д. С. Ворошилов, А. С. Самойло, Е. В. Мазурова, А. Н. Залогова, О. В. Якивьяк, П. О. Юрьев</i>	1208
Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе $Li^+, Rb^+    Br^-, CrO_4^{2-}$ <i>А. В. Харченко, Е. М. Егорова, И. К. Гаркушин, А. В. Бурчаков, В. М. Яковлев, В. А. Новиков</i>	1219
Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе $MgO-SiO_2-TiO_2$ <i>И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко</i>	1231
Закономерности синтеза слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита в атмосферных условиях <i>А. Р. Качин, В. Э. Лорян</i>	1237
Фрагильность и модули упругости халькогенидных стекол <i>А. А. Машанов, М. В. Дармаев</i>	1243
Ультрапористая субмикронная керамика на основе $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ <i>О. У. Тошев, Т. В. Сафронова, Ю. С. Миронова, А. С. Матвеева, Т. Б. Шаталова, Я. Ю. Филиппов, А. В. Кнотько, М. Р. Ахмедов, Е. В. Кукуева, Ю. С. Лукина</i>	1249
Супрамолекулярные соединения лантана и неодима с фталевой кислотой <i>Б. Т. Усубалиев, М. К. Муншиева, С. Р. Мамедова, Ф. Б. Алиева, Э. М. Мовсумов</i>	1261
Расчет двухступенчатых металлогидридных компрессоров водорода с помощью модели фазовых равновесий интерметаллид–водород <i>М. В. Лотоцкий, Э. Э. Фокина, И. Э. Бессарабская, Б. П. Тарасов</i>	1268



УДК 546.46'74'1

## ГИДРИРОВАНИЕ МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $Mg_2Ni$

© 2022 г. В. Н. Фокин<sup>1</sup>, \*, П. В. Фурсиков<sup>1</sup>, Э. Э. Фокина<sup>1</sup>, Б. П. Тарасов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Как один из вероятных путей оптимизации условий гидрирования магния – перспективного материала для систем хранения водорода – исследована возможность взаимодействия с высокочистым водородом под давлением 30–35 атм механической смеси 200-микронных порошков магния с 10–50 мас. % интерметаллического соединения  $Mg_2Ni$  при различных температурах (300–390°C) без предварительной активации смеси высокоэнергетической обработкой. Установлено, что при добавке к магнию 20 мас. %  $Mg_2Ni$  его гидрирование осуществляется при температуре 370–380°C на 95–96%. Экспериментально показано, что такая смесь при использовании в качестве рабочего вещества в высокотемпературных металлогидридных аккумуляторах водорода многократного действия выделяет при температурах 220–450°C более 6.5 мас. % водорода высокой чистоты для использования в мелкомасштабных и лабораторных работах.

**Ключевые слова:** магний, интерметаллическое соединение, водород, гидрид, металлогидридный водородный аккумулятор

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110033

### ВВЕДЕНИЕ

Гидрид магния  $MgH_2$  вследствие высокого содержания водорода (7.6 мас. %, 120 кг/м<sup>3</sup>) является перспективным материалом для использования в системах хранения водорода [1–3]. Однако необходимость использования высоких температур для гидрирования магния и разложения его гидроксида создает серьезные проблемы для практического применения  $MgH_2$  в аккумуляторах водорода. Решение этой и других имеющихся проблем актуально и в настоящее время, что подтверждается многочисленными публикациями отечественных и зарубежных ученых и технологов [3–10]. Как правило, большинство работ связано с легированием, катализом, модификацией поверхности, исследованием наноразмерности зерен или частиц магния.

Одним из способов достижения более мягких условий гидрирования магния и устранения других недостатков практического использования его гидроксида является осуществление реакции с водородом в присутствии металлических катализаторов – интерметаллических соединений ( $LaNi_5$  [11],  $TiFe$  [12, 13],  $TiAl$  [12, 13],  $Ti_2Ni$  [12],  $ZrNi_5$  [14],  $TiMn_2$  [12, 15],  $Al_3Ti$  [16],  $Mg_2Ni$  [17–20] и др.).

В работе [12] систематически исследовано влияние добавок интерметаллидов на основе титана

( $TiAl$ ,  $Ti_3Al$ ,  $TiNi$ ,  $TiFe$ ,  $TiNb$ ,  $TiMn_2$ ,  $TiVMn$ ) на водородпоглощающие и десорбирующие свойства  $Mg/MgH_2$  при использовании термогравиметрического анализа. Отмечено положительное влияние титансодержащих интерметаллидов на кинетику реакций гидрирования/дегидрирования.

Подобные результаты [15] получены при исследовании бинарного нанокompозита состава  $MgH_2 + 10$  мас. %  $TiMn_2$ , приготовленного высокоэнергетическим помолом в шаровой мельнице при давлении водорода 70 атм за 50 ч. Такой композит в виде таблеток, приготовленных методом холодного прессования, обладал высокой скоростью реакций гидрирования/дегидрирования и успешно использовался в протоннообменном топливном элементе для получения постоянного потока водорода.

Композиты составов  $MgH_2 + LaNi_5$  (5, 15 и 35 мас. %), приготовленные длительным механическим помолом в шаровой мельнице смеси исходных компонентов, показали увеличение скорости реакции гидрирования с повышением количества интерметаллида, но водородоемкость системы при этом уменьшалась [11]. Десорбция водорода проходила с приемлемой скоростью при 245°C: за 1 ч выделялось около 90% водорода (5.3 и 4.1 мас. %) ком-

позитами, содержащими 15 и 35 мас. % интерметаллида соответственно.

Приготовленные также при использовании шаровой мельницы композиты состава  $MgH_2 + 10$  мас. %  $ZrNi_5$  десорбировали при  $275^\circ C$  5.3 мас. % водорода за 10 мин (на абсорбцию требовалась 1 мин) [14]. Кроме того, композит показал высокую стабильность при циклировании: при  $275^\circ C$  за 600 полных циклов (568 ч) состав композита не менялся, кинетика реакций гидрирования/дегидрирования сохранялась, водородоемкость падала незначительно (до 4.97 мас. %) по сравнению с исходным композитом (5.3 мас. %). Энергия активации системы составляла 110.1 кДж/моль [14].

Интересный синэнергетический эффект обнаружен при исследовании состава  $MgH_2 + 10$  мас. % ( $Mg(AlH_4)_2 + 0.5TiF_4$ ), подвергнутого высокоэнергетическому измельчению под давлением водорода 60 атм в течение 12 ч [16]. Во время измельчения происходит химическая реакция между  $Mg(AlH_4)_2$  и  $TiF_4$  с образованием интерметаллида  $Al_3Ti$ , соли  $MgF_2$  и  $Al$ , которые совместно вызывают снижение температуры дегидрирования  $MgH_2$  более чем на  $100^\circ C$ . При  $275^\circ C$  “легированный”  $MgH_2$  быстро выделяет 6.3 мас. %  $H_2$  в течение 10 мин в изотермическом эксперименте.

Значительное количество работ по улучшению условий гидрирования магния в присутствии интерметаллидов посвящено использованию широко исследованного интерметаллического соединения  $Mg_2Ni$  [17–20], обладающего высокой водородоемкостью его гидрида состава  $Mg_2NiH_4$ , достигающей 3.6 мас. % [21]. Этот интерметаллид, образующийся по перитектической реакции при  $760^\circ C$ , кристаллизуется в гексагональной структуре с периодами кристаллической решетки  $a = 0.519–0.521$  нм,  $c = 1.321–1.325$  нм [22].  $Mg_2Ni$ , механически измельченный до частиц с размером  $\sim 200$  мкм и дегазированный в течение 1 ч при  $250^\circ C$ , обратимо взаимодействует с водородом под давлением 10–50 атм при температурах 150– $200^\circ C$  без диспропорционирования с образованием гидрида состава  $Mg_2NiH_4$  [23]. По данным рентгенографического анализа последний кристаллизуется (при низкой температуре) в моноклинной сингонии с параметрами решетки  $a = 1.32$  нм,  $b = 0.64$  нм,  $c = 0.65$  нм,  $\beta = 93.25^\circ$ . Высокотемпературная модификация фазы  $Mg_2NiH_4$  кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки  $a = 0.65$  нм, причем в литературе (например, [24]) сообщается, что получение истинной низкотемпературной кристаллической фазы  $Mg_2NiH_4$  с моноклинной структурой сопряжено с большими экспериментальными затруднениями, вызванными в т.ч. и тем, что фазовый переход высокотемпературного тетрагидрида с кубической структурой в моноклинную

фазу происходит в диапазоне температур 210– $245^\circ C$  [25] довольно медленно.

Гидрид  $Mg_2NiH_4$  разлагается в инертной атмосфере при  $255^\circ C$  с выделением водорода и сохранением металлической матрицы. В работе [26] отмечено снижение температуры разложения (на 50– $60^\circ C$ ) гидрида, находящегося в нанометрическом состоянии. Известны и другие способы получения тетрагидрида интерметаллида (например [27–29]), влияющие на температуру его разложения.

При исследовании гидрирования двухфазного эвтектического сплава состава  $Mg + Mg_2Ni$  (89 ат. %  $Mg + 11$  ат. %  $Ni$ ) с размером частиц 200 мкм установлена максимальная водородоемкость системы (5.5 мас. %), достигаемая при  $350^\circ C$  и четырехкратном повторении циклов гидрирования/дегидрирования с образованием гидридных фаз  $MgH_2$  и  $Mg_2NiH_4$  [17]. При гидрировании сплава как водородом, так и аммиаком установлено, что образование  $MgH_2$  при использовании аммиака как гидрирующего агента происходит при значительно более низкой температуре, чем в реакции сплава с водородом – 200 и  $350^\circ C$  соответственно.

Исследована кинетика реакций гидрирования/дегидрирования композитов  $Mg + Mg_2Ni$  с содержанием  $Ni$  4.4, 11.3 (эвтектика) и 16.3 ат. %, полученных индукционной плавкой с последующим механическим размолотом образцов [20]. При определении циклической устойчивости прогидрированных композитов обнаружено падение водородной емкости композита эвтектического состава на  $\sim 7\%$  после 100 циклов, в то время как композит, содержащий 16.3%  $Ni$ , потерял  $\sim 4.5\%$ , что свидетельствует о возможности его практического применения.

Авторы работы [30] разработали эффективную синергетическую стратегию получения гидридов системы  $Mg–Ni$  специальным синтезом в твердом состоянии (hydriding combustion synthesis). Полученные гидриды  $MgH_2$  и  $Mg_2NiH_4 + Mg_2NiH_{0.3}$  образуют многофазную гидридную систему, из которой весь водород выделяется при более низкой температуре по сравнению с  $Mg_2NiH_4$  ( $210–240^\circ C$ ). Температура десорбции  $MgH_2$  в такой многофазной гидридной системе снижается на  $173^\circ C$ . Предложенный авторами синергетический механизм одновременной десорбции многофазных гидридов основан на межфазном строении системы и катализирующем эффекте  $Mg_2Ni$ .

Таким образом, как и отмечалось ранее [31], присутствие интерметаллида в реакции магния с водородом понижает температуру гидрирования металла и повышает скорость реакции, сокращая время гидрирования. Но следует отметить, что во всех известных работах (за исключением [17]) для приготовления композитов применялся, как правило, длительный, высокоэнергетический помол

в шаровых мельницах в атмосфере водорода, размер частиц композитов после которого находился в нанометровом диапазоне. Такая методика требует специальной аппаратуры и энергозатрат, трудоемка и, как правило, не приводит к 100%-ному выходу. При анализе таких работ возникает предположение о возможности отказа от предварительной высокоэнергетической обработки для подготовки исходных компонентов в пользу применения для исследования гидрирования/дегидрирования механических смесей металла с интерметаллическим соединением.

Цель настоящей работы – определение возможности гидрирования смеси крупнокристаллических порошков магния с интерметаллидом  $Mg_2Ni$  без предварительной высокоэнергетической активации и нахождение оптимальных параметров проведения этого процесса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные соединения.** В работе использовали порошок магния чистотой 99.95 мас. % с размером частиц 200 мкм.

Интерметаллическое соединение  $Mg_2Ni$  получали сплавлением шихты металлов (никель чистотой 99.99% и магний 99.95%) в вакуумно-индукционной печи под флюсом из эвтектического расплава  $LiCl-KCl$ . Состав сплава контролировали химическим и рентгенофазовым анализами. По данным элементного химического анализа, сплав соответствовал составу  $Mg_{1.95}Ni$ , содержание хлора меньше 0.5 мас. %. По данным рентгенофазового анализа (РФА), образец был однофазным – на дифрактограмме присутствовали только отражения, соответствующие гексагональной структуре с периодами кристаллической решетки  $a = 5.215 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.25 \text{ \AA}$ , хорошо согласующимися с результатами [22]. Непосредственно перед исследованием сплав измельчали в атмосфере аргона механическим способом и отсеивали порошок с размером частиц 200 мкм.

Гидрирование смеси металлических фаз осуществляли высокочистым водородом (99.999 мас. %), выделяемым при нагревании металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения  $LaNi_5$ .

Образцы для исследования готовили в сухом боксе фирмы MBRAUN в атмосфере аргона при содержании воды и кислорода не более 0.0001%, в котором навески порошков магния и интерметаллида, соответствующие определенному количеству составу смеси, перемешивали механически, растирали в титановой ступке и помещали в кварцевую пробирку.

**Методика эксперимента.** Гидрирование смеси порошков осуществляли в кварцевой пробирке, помещенной в реактор-автоклав металлической

лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл.

Перед гидрированием 3 г смеси дегазировали вакуумированием ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) при 300–390°C в течение 1 ч. Затем автоклав при температуре дегазации заполняли водородом до давления 30–35 атм. Поглощение водорода начиналось без индукционного периода, процесс продолжали при той же температуре в течение 1 ч, затем нагревание прекращали. После окончания гидрирования, определяемого прекращением падения давления в системе, реактор снова нагревали до температуры синтеза, выдерживали 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и процесс повторяли. После окончания синтеза водород из реактора сбрасывали в аккумулятор, продукт выгружали в сухом боксе и анализировали.

**Методы анализа.** РФА образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре АДП-1 ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Погрешность определения параметров кристаллической решетки не превышала 0.0005 Å.

Количество водорода в образующихся продуктах гидрирования определяли волюмометрически в установке и на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного термического анализа STA 409 Luxx фирмы Netzsch. Регистрацию кривых потерь веса (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили при программируемом нагреве со скоростью 10°C/мин в потоке аргона.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор интерметаллического соединения  $Mg_2Ni$  как катализатора гидрирования магния объясняется его доступностью (легкостью получения), возможностью полного обратимого гидрирования без распада, невысокой температурой разложения тетрагидрида с сохранением металлической матрицы и высокой чистотой и активностью выделяемого водорода.

Экспериментально показано, что в процессе гидрирования в течение 1 ч (непосредственно после окончания дегазации) происходит поглощение водорода интерметаллическим соединением с образованием тетрагидрида  $Mg_2NiH_4$ . При этом магний практически не гидрируется, что объясняет необходимость дальнейшего нагревания реакционной смеси в режиме цикличности. При циклировании, описанном выше, при разогревании смеси происходит постепенное выделение из тетрагидрида интерметаллида активного водорода, способствующего началу гидрирования ме-

**Таблица 1.** Условия и результаты гидрирования смесей Mg + Mg<sub>2</sub>Ni

Образец	Mg : Mg <sub>2</sub> Ni, мас. %	Условия гидрирования		Продукты гидрирования				
		t, °C	τ, ч	содержание водорода, мас. %		параметры решетки, Å		
				найдено	вычислено	MgH <sub>2</sub>		Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>
						a	c	a
1	80 : 20	390	5	6.32	6.80	4.5178	3.0198	6.5241
2	90 : 10	380	5	6.70	7.20	4.5180	3.0200	6.5240
3	80 : 20	380	5	6.53	6.80	4.5183	3.0204	6.5243
4	70 : 30	380	5	6.14	6.40	4.5181	3.0200	6.5240
5	60 : 40	380	5	5.70	6.00	4.5182	3.0202	6.5244
6	50 : 50	380	5	5.32	5.60	4.5180	3.0201	6.5241
7	90 : 10	370	5	6.62	7.20	4.5179	3.0200	6.5242
8	80 : 20	370	5	6.39	6.80	4.5180	3.0202	6.5241
9	70 : 30	360	7	6.02	6.40	4.5181	3.0202	6.5241
10	70 : 30	350	7	6.02	6.40	4.5181	3.0201	6.5242
11	70 : 30	300	9	5.89	6.40	4.5180	3.0200	6.5240

талла. Этот процесс со временем как бы “затухает”, но повторяется с началом нового цикла, т.е. тетрагидрид работает как насос, выполняя роль поставщика активного водорода для гидрирования магния. Экспериментальное исследование других факторов (соотношения количеств магния и Mg<sub>2</sub>Ni в гидрируемой смеси, температуры проведения синтеза и его продолжительности и др.), определяющих процесс гидрирования, позволило сделать определенные выводы о приемлемости и оптимальных условиях использования смеси Mg + Mg<sub>2</sub>Ni в системах хранения водорода.

При температурах 300–390°C под давлением водорода 30–35 атм исследовано гидрирование смесей Mg + Mg<sub>2</sub>Ni различного состава (50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20 и 90 : 10 мас. %), т.е. исследовано гидрирование магния в присутствии 50–10 мас. % интерметаллида Mg<sub>2</sub>Ni. Условия и результаты гидрирования приведены в табл. 1.

Оказалось, что при температуре гидрирования 390°C, наиболее соответствующей условиям получения дигирида магния, при давлении водорода 35 атм начинается разложение образовавшихся на начальных этапах поглощения гидридов и металла, и интерметаллида (образец 1). Содержание водорода в продуктах гидрирования этой смеси составляет 6.32 мас. %, что соответствует 93%-ному общему поглощению водорода. Поэтому все дальнейшие исследования проводились при температуре 380°C и ниже.

При температуре 380°C исследовано гидрирование смесей, содержащих 10, 20, 30, 40 и 50 мас. % интерметаллида, для выяснения влияния его количества (образцы 2–6) на полноту превращения исходных компонентов в смесь гидридов. Уста-

новлено, что при пятичасовой продолжительности синтеза превращение исходной смеси для образцов 3–6 происходит на 95–96% вне зависимости от состава, но с понижением общего содержания водорода за счет уменьшения количества магния в смеси. Смесь, содержащая 10 мас. % Mg<sub>2</sub>Ni (образец 2), гидрировалась только на 93%. Повышение продолжительности взаимодействия смеси Mg + Mg<sub>2</sub>Ni с водородом до 7–8 ч практически не влияет на степень превращения и, соответственно, не увеличивает общее содержание водорода в продуктах гидрирования. Таким образом, добавки 20 мас. % Mg<sub>2</sub>Ni (образец 3) вполне достаточно для практически полного процесса гидрирования магния. Содержание водорода в этом образце составило 6.53 мас. %, что соответствовало 96% превращения.

На дифрактограмме образца (рис. 1), полученного гидрированием смеси порошков Mg + Mg<sub>2</sub>Ni состава 80 : 20 мас. % (образец 3) при 380°C, присутствуют отражения, соответствующие тетрагональной фазе дигирида магния MgH<sub>2</sub> (a = 4.5183, c = 3.0204 Å). Два пика при углах дифракции около 23.5° и 39° хорошо соответствуют наиболее интенсивным рефлексам (111 и 220) псевдовысокотемпературного гидрида Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> с разупорядоченной кубической структурой [24], который, как также отмечалось в нашей работе [32], присутствует (при комнатной температуре) в образцах композитов полностью прогидрированного эвтектического сплава Mg<sub>89</sub>Ni<sub>11</sub>. Этот результат согласуется с уже упомянутыми выше данными [24] о трудностях получения истинной моноклинной фазы Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>.

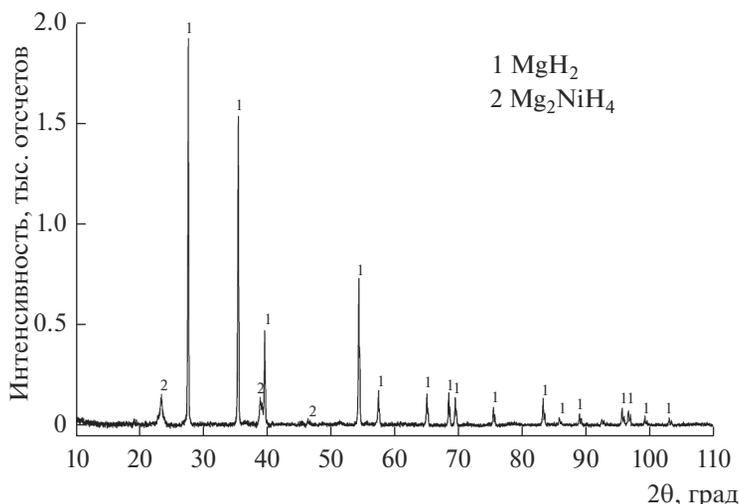


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного гидрированием смеси порошков Mg + Mg<sub>2</sub>Ni состава 80 : 20 мас. % (образец 3).

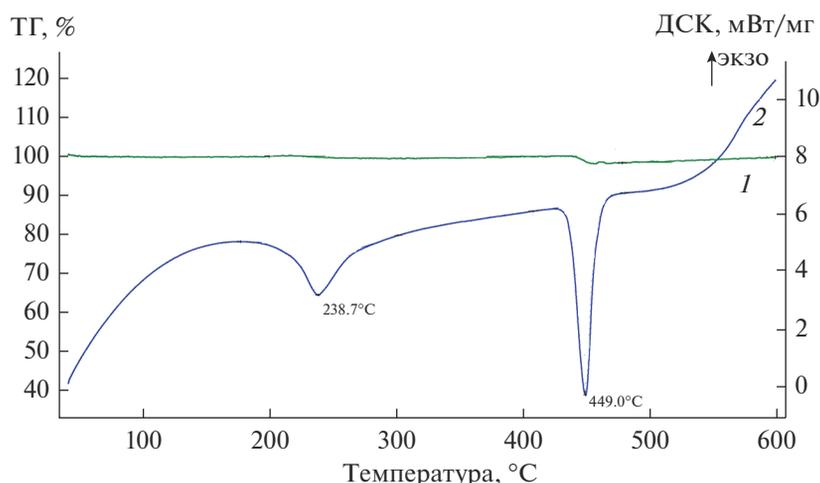


Рис. 2. Результаты термического анализа продуктов гидрирования смеси состава 60 : 40 мас. % (образец 5) при 380°C: 1 – ТГ, 2 – ДСК.

Гидрирование смесей, содержащих 10 и 20 мас. % интерметаллида (образцы 7–8), при 370°C происходит на 92–94%, т.е. не приводит к полному превращению смесей в соответствующие гидриды.

На примере взаимодействия с водородом смесей состава 70 : 30 мас. % (образцы 4, 9–11) исследовано влияние температуры на полноту гидрирования. Установлено, что снижение температуры от 380°C (образец 4) до 350°C (образец 10) даже при увеличении продолжительности взаимодействия (до 7 ч) также снижает степень гидрирования (94%), а процесс, проведенный при 300°C (образец 11), отличается еще большей длительностью (до 13 ч) и характеризуется 92%-ной полнотой превращения. Для образца 9, полученного гидрированием смеси 70 : 30 мас. % при 360°C в течение 7 ч, характерно образование твердого рас-

творения водорода в интерметаллиде состава Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> (гексагональная сингония,  $a = 5.2310$ ,  $c = 13.401$  Å) как промежуточной фазы для тетрагидрида интерметаллида. Следует отметить, что появление на дифрактограммах пиков, характерных для фазы Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> (образующейся в незначительных количествах) наблюдалось для продуктов гидрирования, полученных при температурах 350–360°C.

Фазовый состав продуктов взаимодействия смесей Mg + Mg<sub>2</sub>Ni с водородом подтвержден данными РФА и дифференциального термического анализа. В качестве примера на рис. 2 приведены результаты для продуктов гидрирования исходной смеси состава 60 : 40 мас. % при 380°C (образец 5). На кривой ДСК проявляются два эн-

дотермических пика – при 238.7 и 449.0°C, соответствующих температурам разложения тетрагидрида интерметаллида и дигидрида магния соответственно.

Приведенные значения периодов кристаллических решеток полученных гидридных фаз соответствуют данным [7, 33, 34].

Механизм гидрирования в системах металл–интерметаллид и, в частности, в рассматриваемой системе Mg + Mg<sub>2</sub>Ni основан на каталитической роли интерметаллических соединений, на поверхности которых сформированы каталитические центры (например, атомы Ni). На таких центрах происходит диссоциация молекул H<sub>2</sub> на атомы H с их последующей диффузией в глубь металлической матрицы. Таким образом получают каналы транспорта водорода к фазе магния через межфазную границу раздела Mg<sub>2</sub>Ni/Mg. Кроме того, вследствие экзотермичности реакции гидрирования происходит быстрый разогрев окрестности зерна интерметаллида. Такое повышение температуры в сочетании с наличием каналов транспорта активного атомарного водорода способствует быстрому гидрированию металла.

Таким образом, смесь 80 мас. % Mg с 20 мас. % Mg<sub>2</sub>Ni гидрируется высокочистым водородом при 370–380°C на 95–96% с образованием соответствующих гидридов, содержащих >6.5 мас. % водорода и выделяющих его при 220–450°C. Практическое применение полученных результатов по гидрированию магния в присутствии интерметаллического соединения Mg<sub>2</sub>Ni связано с перспективностью использования магния в системах хранения водорода. Смесь Mg + Mg<sub>2</sub>Ni используется как рабочее вещество в высокотемпературных металлгидридных аккумуляторах водорода многократного действия. Такие аккумуляторы в виде водородных баллонов повышенного давления с внешним обогревом электропечью применяются в качестве источника высокочистого (99.999 мас. %) и высокоактивного водорода в лабораторных или мелкомасштабных работах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании процесса взаимодействия крупнокристаллического порошка магния с высокоактивным водородом в присутствии интерметаллического соединения Mg<sub>2</sub>Ni установлено практически полное гидрирование (до 96%) порошкообразной смеси Mg + 20 мас. % Mg<sub>2</sub>Ni при 370–380°C без предварительной высокоэнергетической активации и, соответственно, без применения специальной аппаратуры и энергетических затрат.

Металлогидридные аккумуляторы водорода, использующие такую смесь как рабочее вещество и снабженные электропечью для внешнего нагрева, можно применять в качестве источника

высокоактивного водорода в мелкомасштабных и лабораторных работах.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме Государственного задания, регистрационный номер АААА-А19-119061890019-5.

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirscher M., Yartys V.A., Baricco M. et al.* Materials for Hydrogen-Based Energy Storage – Past, Recent Progress and Future Outlook // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. Article 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>
2. *Baran A., Polański M.* Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage – A Scope Review // *Materials.* 2020. V. 13. № 18. Article 3993. <https://doi.org/10.3390/ma13183993>
3. *Hitam C.N.C., Aziz M.A.A., Ruhaimi A.H., Taib M.R.* Magnesium-Based Alloys for Solid-State Hydrogen Storage Applications: A Review // *Int. J. Hydrogen Energy.* V. 46. P. 31067–31083. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.153>
4. *Yartys V.A., Lototsky M.V., Akiba E. et al.* Magnesium Based Materials for Hydrogen Based Energy Storage: Past, Present and Future // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 15. P. 7809–7859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
5. *Ouyang L., Chen K., Jiang J. et al.* Hydrogen Storage in Light-Metal Based Systems: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 829. Article 154597. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154597>
6. *Ouyang L., Liu F., Wang H. et al.* Magnesium-Based Hydrogen Storage Compounds: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. Article 154865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865>
7. *Sun Y., Shen C., Lai Q. et al.* Tailoring Magnesium Based Materials for Hydrogen Storage through Synthesis: Current State of the Art // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168–198. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010>
8. *Тарасов Б.П., Можжухин С.А., Арбузов А.А. и др.* Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 5. С. 772–777. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050234>
9. *Tarasov B.P., Arbuзов A.A., Mozzhuhin S.A. et al.* Hydrogen Storage Behavior of Magnesium Catalyzed by Nickel-Graphene Nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 55. P. 29212–29223. <https://doi.org/doi 10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
10. *Надольский Д.С., Зиннатуллина Л.Р., Медведева Н.А.* Водородаккумулирующие материалы // *Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия.* 2019. Т. 9. Вып. 2. С. 106–125. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-2-106-125>

11. *Fu Y., Groll M., Mertz R., Kulenovic R.* Effect of LaNi<sub>5</sub> and Additional Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Mg // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. P. 607–613. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.008>
12. *Zhou C., Fang Z.Z., Ren C. et al.* Effect of Ti Intermetallic Catalysts on Hydrogen Storage Properties of Magnesium Hydride // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 12973–12980. <https://doi.org/10.1021/jp402770p>
13. *Antiqueira F.J., Leiva D.R., Zepon G., Botta W.J.* Room Temperature Conversion of Mg to MgH<sub>2</sub> Assisted by Low Fractions of Additives // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. № 1. P. 470–489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.047>
14. *El-Eskandarany M.S., Shaban E., Al-Matrouk H. et al.* Structure, Morphology and Hydrogen Storage Kinetics of Nanocomposite MgH<sub>2</sub>/10 wt % ZrNi<sub>5</sub> Powders // *Mater. Today Energy.* 2017. V. 3. P. 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2016.12.002>
15. *El-Eskandarany M.S., Al-Ajmi F., Banyan M., Al-Duweesh A.* Synergetic Effect of Reactive Ball Milling and Cold Pressing on Enhancing the Hydrogen Storage Behavior of Nanocomposite MgH<sub>2</sub>/10 wt % TiMn<sub>2</sub> Binary System // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 26428–26443. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.093>
16. *Pang Y., Yuan T., Yang J. et al.* In situ Formation of Al<sub>3</sub>Ti, MgF<sub>2</sub> and Al and Their Superior Synergetic Effects on Reversible Hydrogen Storage of MgH<sub>2</sub> // *Catal. Today.* 2018. V. 318. P. 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.035>
17. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С.А., Тарасов Б.П.* Водородное и аммиачное гидрирование эвтектического сплава системы Mg–Ni // *Международ. научн. журн. “Альтернативная энергетика и экология”.* 2016. № 09–10. С. 58–65. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2016.09-10.058-065>
18. *Chen Y., Dai J., Song Y.* Stability and Hydrogen Adsorption Properties of Mg/Mg<sub>2</sub>Ni Interface: A First Principles Study // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 34. P. 16598–16608. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.031>
19. *Бузанов Г.А., Симоненко Н.П., Мальцева Н.Н. и др.* Получение и свойства механокомпозигов MgH<sub>2</sub> с двухфазной смесью Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub> + Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4-8</sub> // *Журн. неорганической химии.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1517–1521. <https://doi.org/10.1134/S0044457X181005X>
20. *Fadonougbo J.O., Kim H.-J., Suh B.-C. et al.* Kinetics and Thermodynamics of Near Eutectic Mg–Mg<sub>2</sub>Ni Composites Produced by Casting Process // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. № 53. P. 29009–29022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.181>
21. *Клямкин С.Н.* Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L. № 6. С. 49–55.
22. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.*
23. *Song M.Y., Park H.R.* Pressure–Composition Isotherms in the Mg<sub>2</sub>Ni–H<sub>2</sub> System // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 270. P. 164–167.
24. *Blomqvist H., Noréus D.* Mechanically Reversible Conductor-Insulator Transition in Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 8. P. 5141–5148. <https://doi.org/10.1063/1.1461069>
25. *Hayashi Sh., Hayamizu K., Yamamoto O.* The Relation between the Hydrogen Motion and the Phase Transition in the β Phase of the Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> System // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 11. P. 5572–5578. <https://doi.org/10.1063/1.445677>
26. *Zaluska A., Zaluki L., Ström-Olsen J.O.* Structure, Catalysis and Atomic Reactions on the Nano-Scale: A Systematic Approach to Metal Hydrides for Hydrogen Storage // *Appl. Phys. A.* 2001. V. 72. P. 157–165. <https://doi.org/10.1007/s003390100783>
27. *Montone A., Grbovic Novakovic J., Vittori Antisari M. et al.* Nano-Micro MgH<sub>2</sub>–Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> Composites: Tailoring a Multichannel System with Selected Hydrogen Sorption Properties // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. V. 32. P. 2926–2934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.021>
28. *Tarasov B.P.* Metal-Hydride Accumulators and Generators of Hydrogen for Feeding Fuel Cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. № 1. P. 1196–1199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.002>
29. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П.* Гидрирование Mg<sub>2</sub>Ni аммиаком // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 8. С. 926–929.
30. *Zhang J., Yao L., Zhu Y. et al.* An Exciting Synergistic Effect: Realizing Large-Sized MgH<sub>2</sub> Dehydrogenation at Lowered Temperatures by Locally Assembling a Heterophase Composite // *Mater. Today Energy.* 2019. V. 14. Article 100345. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100345>
31. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П.* Исследование взаимодействия титана и его сплавов с железом с водородом и аммиаком // *Журн. прикл. химии.* 2019. Т. 92. № 1. С. 39–48. <https://doi.org/10.1134/S0044461819010055>
32. *Фурсиков П.В., Слепцова А.М., Можжухин С.А. и др.* Фазовый состав и микроструктура сорбирующих водород композитов эвтектического сплава Mg–Ni с графеноподобным материалом // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 5. С. 789–795. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050076>
33. *Genossar J., Rudman P.S.* Structural Transformation in Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> // *J. Phys. Chem. Solids.* 1981. V. 42. № 7. P. 611–616. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90111-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90111-6)
34. *Noréus D., Werner P.-E.* Structural Studies of Hexagonal Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> // *Acta Chem. Scand. A.* 1982. V. 36. P. 847–851.

УДК 544.473-039+546.775'131

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ИЗ СФЕРИЧЕСКОГО НАНОКОМПОЗИТА NbC/C

© 2022 г. Е. Г. Ильин<sup>1</sup>, \*, А. С. Паршаков<sup>1</sup>, С. Ю. Котцов<sup>1</sup>, М. И. Разумов<sup>1</sup>, Д. Ю. Грызлов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, стр. 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: eg\_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Получен нанопористый углерод (carbide derived carbon – CDC) путем высокотемпературного хлорирования сферического наноконкомпозита NbC/C, синтезированного по новой технологии [19]. Полученный CDC изучен методами РФА, Раман-спектроскопии, СЭМ с применением энергодисперсионного анализа, ПЭМ. Методом адсорбции/десорбции азота определены средний размер пор (3.627 нм), распределение пор по размеру, суммарный объем пор (1.215 см<sup>3</sup>/г), рассчитана удельная поверхность по методу БЭТ (817.282 м<sup>2</sup>/г). Электрохимическое поведение полученного нанопористого углерода CDC охарактеризовано измерениями полуэлемента циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от –1.0 до +1.0 В относительно углерода и методом импедансной спектроскопии.

**Ключевые слова:** нанопористый углерод, РФА, рамановская спектроскопия, СЭМ, ПЭМ, метод адсорбции/десорбции азота, циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X22110057

### ВВЕДЕНИЕ

Нанопористый углерод и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях [1]: в качестве носителей катализаторов [2], для аккумуляции водорода как энергетического газа [3] и метана для хранения и транспортировки потребителю [4], для создания эффективных неотапливаемых радиопоглощающих материалов [5], суперконденсаторов [6, 7] и литий-ионных батарей [8], химических и био-сенсоров [9]. В работе [10] систематизированы сравнительные характеристики нанопористых углеродных материалов, полученных путем карбонизации и активации различных углеродсодержащих прекурсоров. Недавно для получения углеродных наночастиц предложено ультразвуковое диспергирование соединений соинтеркалирования нитрата графита сложными эфирами [11], а пористых углеродных материалов – золь–гель–синтез с использованием нанокристаллической целлюлозы в качестве темплата [12]. Наиболее широко применяемым методом синтеза нанопористого углерода является высокотемпературное хлорирование наноконкомпозитов карбидов металлов IV–VI групп в углеродной матрице MC/C [6–8]. Изменение размера кристаллов и структуры карбида металла, а также

варьирование параметров процесса хлорирования позволяют регулировать размер пор в получаемом нанопористом углероде CDC (carbide derived carbon). Существуют различные способы получения исходных наноконкомпозитов MC/C: многостадийный золь–гель–синтез через ступенчатый гидролиз металлорганических или координационных соединений металлов с добавлением источника углерода в виде фенолформальдегидных смол или органических полимеров [13], карботермический синтез в автоклаве [14, 15], метод электропрядения (electrospinning) ультратонких нитей [7, 16], плазменные методы и лазерная абляция [17, 18]. Нами предложен новый способ получения наноконкомпозитов карбидов ниобия и тантала в углеродной матрице (NbC/C и TaC/C) путем термического разложения продуктов реакции NbCl<sub>5</sub> и TaCl<sub>5</sub> с ацетиленом [19–22]. Способ исключает многостадийные процессы золь–гель–синтеза промежуточного оксида ниобия, ступенчатого выщивания, введения источников углерода – органических полимеров или фенолформальдегидных смол, он менее энергоемкий благодаря снижению температуры пиролиза до 1000°C.

Цель настоящей работы – получение из синтезированного этим способом наноконкомпозита NbC/C

нанопористого углерода CDC, а также изучение его свойств и некоторых физико-химических характеристик как материала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного использован нанокомпозит NbC/C, полученный путем термического разложения продуктов реакции NbCl<sub>5</sub> с ацетиленом [20], содержащий 50.8 ± 1 мас. % NbC и 49.2 ± 1 мас. % мелкодисперсного углерода. Средний размер кристаллитов NbC составлял 8 ± 1 нм. Углеродная матрица композита содержала аморфную и кристаллическую фазы в соотношении  $I_D/I_G = 1.76$ . Средний размер пор нанокомпозита NbC/C 3.8 нм, средний объем пор 0.54 см<sup>3</sup>/г с преобладанием микро- (25%) и мезопор (46%), удельная поверхность композита 128 м<sup>2</sup>/г.

Морфологию и состав поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NVision40 (Carl Zeiss), имеющем приставку энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments (ЦКП ИОНХ РАН) и на просвечивающем ПЭМ электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER (CuK<sub>α</sub>-излучение) (ЦКП ИОНХ РАН).

Раман-спектры снимали при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Bruker Senterra micro-Raman System (ЦКП ИМТВЧМ РАН). Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером (длина волны излучения  $\lambda_{exc} = 532.0$  нм), мощность в точке образца 1 мВ, длительность 2.3 с. Точность определения частоты фонной линии 0.15 см<sup>-1</sup>.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, изотермы снимали при температуре жидкого азота (77 К) на автоматическом анализаторе Quantachrome Quadrasorb SI (ЦКП ИПХФ РАН). Образцы углерода CDC дегазировались при 473°C в токе гелия непосредственно перед измерениями. Удельную поверхность рассчитывали по модели Брануэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25.

Измерения циклической вольтамперометрии проводили в электролите – 1М растворе гексафторфосфата тетрабутиламмония (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> в ацетонитриле. Объем электролита – 1 мл. Электрод изготавливали в виде пасты, состоящей из 90% нанопористого углерода (CDC) и 10% связующего (карбоксиметилцеллюлоза), наносили на сетку из нержавеющей стали и высушивали в вакууме при 80°C в течение 5 ч. Далее в боксе в атмосфере аргона собирали электрохимические ячейки и заливали электролитом. Электрохимическая ячейка

представляла собой конструкцию из тефлона с зажимным вкладышем из нержавеющей стали для плотного зажатия электродов. Электроды в ячейке расположены плоско-параллельно, между ними находится сепаратор из полипропилена толщиной 12 мкм. Режимы циклирования (скорость развертки) – 2, 5, 10 и 20 мВ/с, окно потенциалов – от –1.0 до + 1.0 В относительно углерода.

Электрические импеданс-спектроскопические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х фирмы Элинс в диапазоне частот от 100 кГц до 0.07 мГц. Амплитуда потенциала составляла ± 10 мВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез нанопористого углерода CDC.** Для получения нанопористого углерода (CDC) через навеску 1.2 г исходного нанокомпозита NbC/C в кварцевой лодочке, помещенной в кварцевой трубке в трубчатую печь, пропускали элементарный хлор, разбавленный аргоном, со скоростью 10 см<sup>3</sup>/мин при температуре 500°C в течение 1 ч. Полученный CDC продували аргоном и затем вакууммировали при 300°C для удаления адсорбированного хлора и следов NbCl<sub>5</sub>. Масса полученного CDC равна 0.59 г, что соответствует выходу 87% в соответствии с уравнением 2NbC + 5Cl<sub>2</sub> = 2NbCl<sub>5</sub> + 2C.

**РФА и Раман-спектроскопия нанопористого углерода CDC.** На рис. 1 приведены дифрактограммы полученного образца углерода CDC и для сравнения исходного нанокомпозита NbC/C.

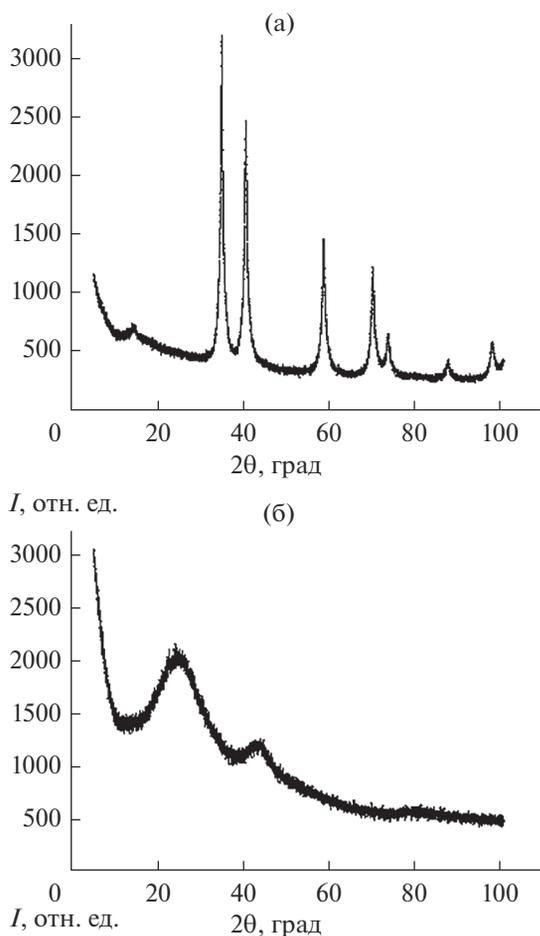
Можно видеть, что полученный образец CDC наноразмерный и линии исходного нанокомпозита NbC/C отсутствуют.

В Раман-спектре полученного CDC (рис. 2б) наблюдались две перекрывающиеся линии с максимумами при 1380 и 1580 см<sup>-1</sup>, относящиеся к аморфному разупорядоченному углероду (*D*) и графитизированной фазе углерода (*G*). Полоса *D* связана с кристаллическим беспорядком и структурными дефектами графита [23], а *G* полоса относится к валентным колебаниям  $E_{2g}$  растяжения связей  $sp^2$ -углерода в базисной плоскости графита [24].

Для сравнения приведен Раман-спектр исходного нанокомпозита NbC/C (рис. 2а), в котором наряду с полосами, относящимися к *D* и *G* фазам углерода при 1380 и 1580 см<sup>-1</sup> соответственно, наблюдались две ярко выраженные полосы в областях 150–240 и 560–670 см<sup>-1</sup> [25].

Отсутствие на дифрактограмме и Раман-спектре полученного нанопористого углерода CDC (рис. 1, 2) полос карбида NbC свидетельствует о практически полном удалении металла при хлорировании.

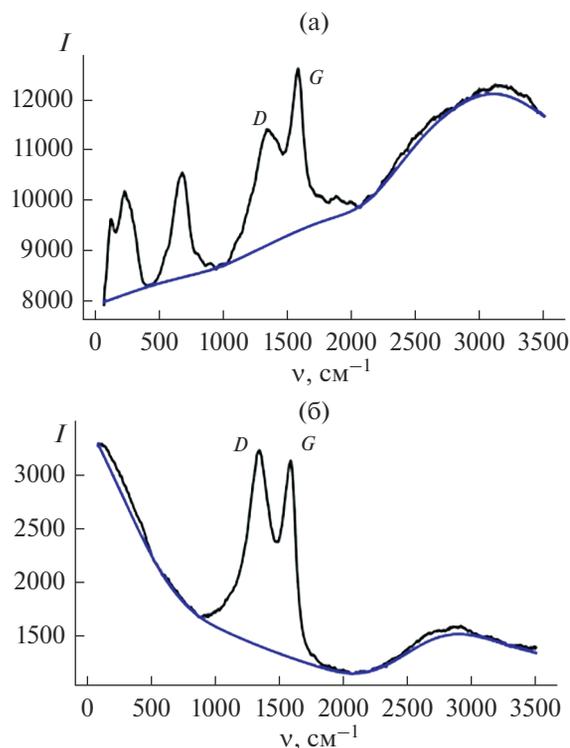
**СЭМ и энергодисперсионный анализ нанопористого углерода CDC.** На рис. 3 представлены СЭМ-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образца исходного нанокompозита NbC/C (а) и полученного его хлорированием nanopористого углерода CDC (б).

снимки полученного углерода CDC, а в табл. 1 – результаты энергодисперсионного анализа.

Полученный образец CDC однородный по морфологии, наноразмерный, средний размер зерен менее 50 нм. Остаточное содержание хлора, по



**Рис. 2.** Раман-спектры исходного нанокompозита NbC/C (а) и полученного его хлорированием nanopористого углерода CDC (б): D – линия аморфной, G – графитизированной фаз.

данным энергодисперсионного анализа (табл. 1), составляет 1.81 ат. %.

**Средний размер пор, распределение пор по размеру и удельная поверхность nanopористого углерода CDC по данным адсорбции–десорбции азота.** Изотерма адсорбции/десорбции азота nanopористого углерода CDC, полученного хлорированием исходного нанокompозита NbC/C, согласно классификации IUPAC [26], имеет характерный тип IVa (рис. 4а), указывающий на полимолеку-

**Таблица 1.** Результаты энергодисперсионного анализа поверхности CDC

№ спектра	Содержание, ат. %		
	C	O	Cl
1	94.60	3.19	2.20
2	95.56	2.96	1.48
3	95.84	2.42	1.74
Среднее содержание	95.34	2.86	1.81
Стандартное отклонение	0.65	0.40	0.37
Максимальное содержание	95.84	3.19	2.20
Минимальное содержание	94.60	2.42	1.48

Примечание. Режим статический.

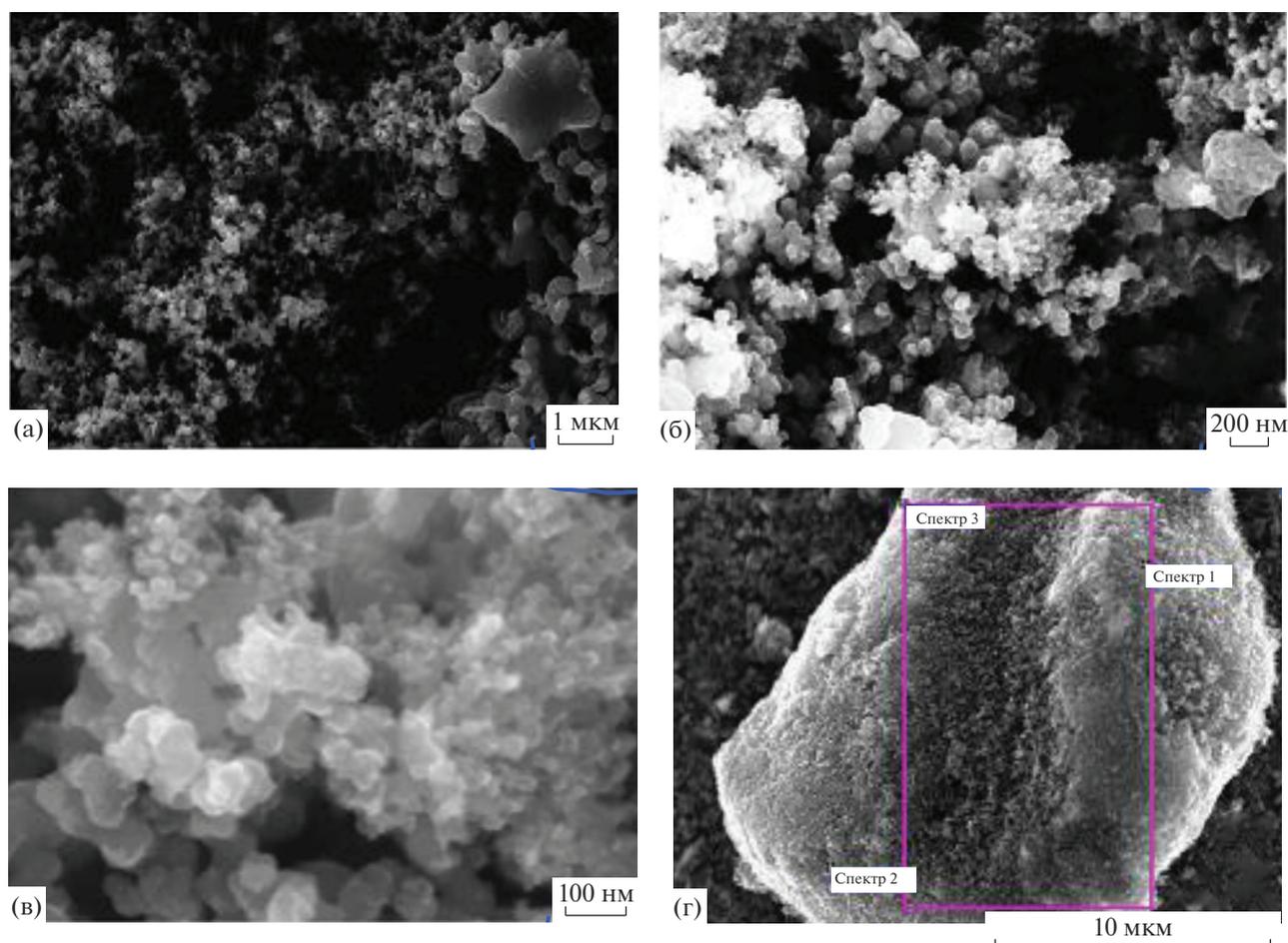


Рис. 3. Изображения СЭМ нанопористого углерода CDC.

лярную адсорбцию пористых адсорбентов. По классификации IUPAC, тип петли гистерезиса соответствует  $H_3$ , т.к. на кривой нет ярко выраженного плато при высоких значениях  $p/p_0$ , что обусловлено нежесткой природой адсорбента и дестабилизацией конденсата при  $p/p_0$ , близким к единице [27].

Средний диаметр пор CDC составляет 3.627 нм с преобладанием микро- и мезопор (рис. 4б), причем доля микропор для CDC выше, чем в исходном NbC/C. Суммарный объем пор CDC составляет 1.215 см<sup>3</sup>/г, что более чем в два раза выше по сравнению с исходным NbC/C – 0.543 см<sup>3</sup>/г [19].

Удельная поверхность CDC, вычисленная по методу БЭТ, составила 817.282 м<sup>2</sup>/г (рис. 4в) и также многократно увеличилась по сравнению с исходным композитом NbC/C (128.340 м<sup>2</sup>/г) [19].

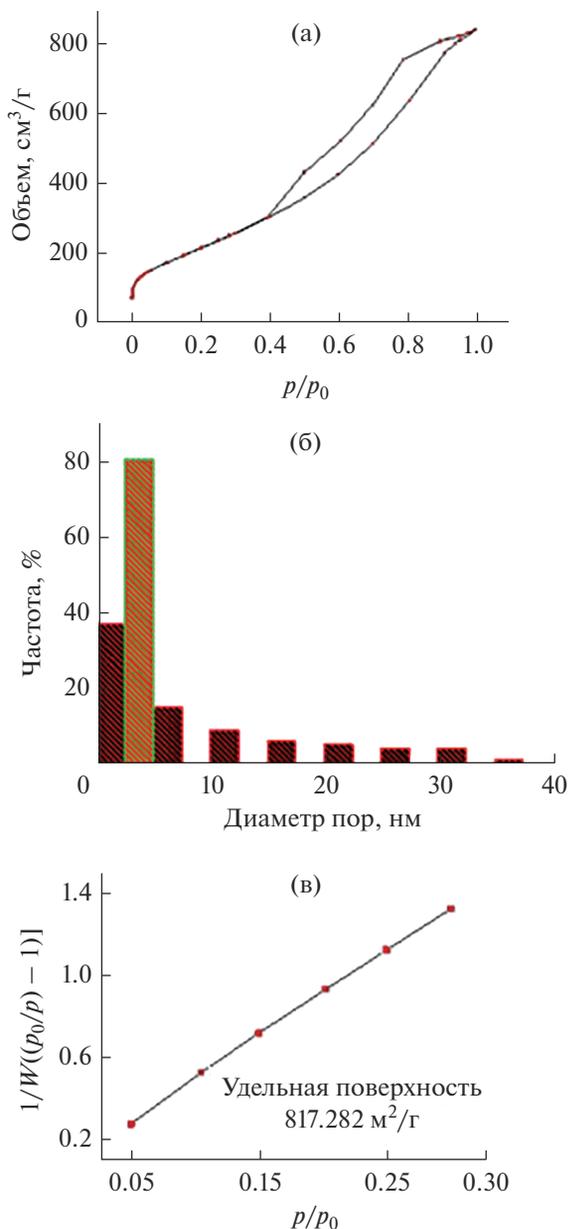
В работе [7] в качестве исходного для синтеза нанопористого углерода CDC был использован нановолокнистый композит NbC/C со средним диаметром волокон  $69 \pm 30$  нм, полученный методом электропрядения и нагрева до 1500°C. Сум-

марный объем пор CDC, полученного хлорированием нановолокнистого композита NbC/C [7], составил 0.78 см<sup>3</sup>/г, что несколько ниже, чем у CDC, полученного нами – 1.215 см<sup>3</sup>/г.

Таким образом, синтезированный путем хлорирования сферического нанокompозита NbC/C углерод CDC является нанопористым.

**Циклическая вольтамперометрия нанопористого углерода CDC.** Измерения полуэлемента циклической вольтамперометрии нанопористого углерода CDC, полученного хлорированием NbC/C, регистрировали при различной скорости сканирования в диапазоне потенциалов от –1.0 до +1.0 В относительно углерода. Наблюдаемый прямоугольный профиль циклических вольтамперограмм (рис. 5) характерен для емкости двойного электрического слоя.

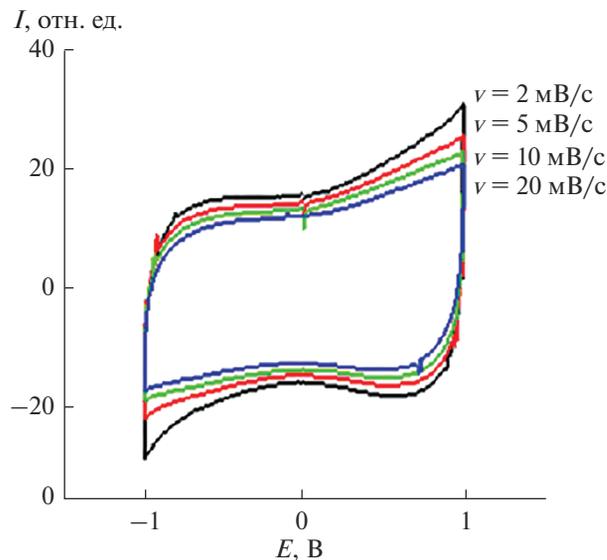
Установленная емкость CDC при отрицательной и положительной поляризации составляет 28 и 30 Ф/г соответственно при скорости сканирования 2 мВ/с. Более низкие значения емкости при отрицательном напряжении обусловлены бль-



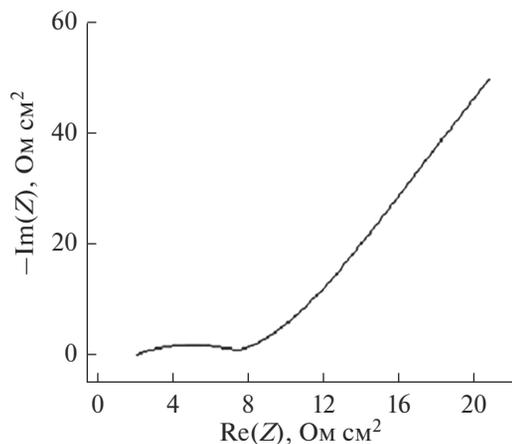
**Рис. 4.** Изотерма адсорбции/десорбции азота (при 77 К) (а), гистограмма распределения пор по размерам (б) и вычисленная методом БЭТ удельная поверхность нанопористого углерода CDC (в).

шим размером катиона TBA<sup>+</sup> по сравнению с анионом [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

**Импедансная спектроскопия.** Чтобы дополнительно охарактеризовать электрохимическое поведение полученного углерода CDC, была проведена импедансная спектроскопия (EIS), результаты которой представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, четко видимый развивающийся полукруг (дополнительный контактный импеданс) коррелирует с высоким контактным сопротивлением между образцом CDC и токоприемником. Наличие области Варфурга (Warburg) на цикли-



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы для нанопористого углерода CDC при различных скоростях развертки: электролит – 1М [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> в ацетонитриле.



**Рис. 6.** Спектр электрохимического импеданса для CDC.

ческой вольтамперограмме показывает, что полученный нанопористый углерод CDC обладает свойствами суперконденсатора [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературного хлорирования сферического нанокompозита NbC/C, синтезированного по новой технологии с использованием в качестве прекурсора продуктов реакции NbCl<sub>5</sub> с C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в бензоле, получен нанопористый углерод (carbide derived carbon) CDC, содержа-

ший аморфную и графитизированную фракции. По результатам физико-химических методов анализа, полученный CDC является однородным по морфологии, наноразмерным, средний размер зерен менее 50 нм. Остаточное содержание хлора в CDC составляет 1.81 ат. %. Определены средний размер пор CDC, распределение пор по размеру, суммарный объем пор и рассчитана по методу БЭТ удельная поверхность. Все эти характеристики CDC существенно превышают аналогичные для исходного нанокompозита NbC/C.

Изучено электрохимическое поведение CDC. По данным импедансной спектроскопии, полученный CDC обладает свойствами суперконденсатора. Установленные по результатам измерений циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от  $-1.0$  до  $+1.0$  В низкие значения емкости могут быть связаны с присутствием в CDC остаточного хлора. Работы по удалению остаточного хлора и улучшению физико-химических и электрических характеристик нанопористого CDC будут нами продолжены.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-11083 и частично в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Авторы благодарят за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований и Министерство науки и высшего образования России.

Авторы благодарят В.И. Корепанова (Институт технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН) за съемку рамановских спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с. ISBN 978-5-94275-407-5.
2. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа, 1995. 518 с.
3. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В., Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Жедулов С.А., Мурдмаа К.О., Артамонова С.Д. Влияние структурно-энергетических характеристик микропористой структуры углеродных адсорбентов на адсорбцию водорода // Коллоидный журн. 2019. Т. 81. № 5. С. 660–666. <https://doi.org/10.1134/S0023291219050057>
4. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. Адсорбционные системы аккумуляции метана на основе углеродистых пористых структур // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983. <https://doi.org/10.1070/RCR4807>
5. Пономарев А.Н. Нанопористое углеродное микроволокно для создания радиопоглощающих материалов : Патент РФ № 2570794.
6. Badosz T.J. Nanoporous Carbons: Looking Beyond their Perception as Adsorbents, Catalyst Supports and Supercapacitors // Chem. Rec. 2016. V. 16. № 1. P. 205–218. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500231>
7. Tolosa A., Krüner B., Fleischman S., Jackel N., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I., Presser V. Niobium Carbide Nanofibers as a Versatile Precursor for High Power Supercapacitor and High Energy Battery Electrodes // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 16003–16016. <https://doi.org/10.1039/c6ta06224e>
8. Tang J., Liu J., Torad N.L., Kimura T., Yamauchi Y. Tailored Design of Functional Nanoporous Carbon Materials Toward Fuel Cell Applications // Nano Today. 2014. V. 9. № 3. P. 305–323. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.05.003>
9. Yousheng Tao, Morinobu Endo, Michio Inagaki, Katsumi Kaneko. Recent Progress in the Synthesis and Applications of Nanoporous Carbon Films // Mater. Chem. 2011. V. 21. № 2. P. 313–323. <https://doi.org/10.1039/c0jm01830a>
10. Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of Nanoporous Carbon Material Synthesis // Adv. Mater. Technol. 2020. V. 3. № 19. P. 28–32. <https://doi.org/10.17277/amt.2020.03.pp.028-032>
11. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Глазунова В.А., Осколкова О.Н., Гнатовская В.В., Сухов П.В., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Берестнева Ю.В., Савоськин М.В. Синтез и свойства соединений соинтеркалирования нитрата графена со сложными эфирами карбоновых кислот // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 336–343. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030065>
12. Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Захаров А.Г. Золь-гель-синтез пористых углеродных материалов с использованием нанокристаллической целлюлозы в качестве темплата // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 416–422. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22030163>
13. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Никитина А.В., Дробот Д.В., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение высокопористой керамики Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>C из полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидного связующего и маловодного гидроксида ниобия-тантала // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1148–1154. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15100140>
14. Gupta A., Mittal M., Singh M.K., Suib S.L., Pandey O.P. Low Temperature Synthesis of NbC/C Nano-composites as Visible Light Photoactive Catalyst // Sci. Rep. 2018. V. 8. 13597. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31989-z>
15. Gupta A., Pandey O.P. NbC/C Heterojunction for Efficient Photodegradation of Methylene Blue under Visible Irradiation // Solar Energy. 2019. V. 183. № 1.

- Р. 398–409.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.040>
16. *Atchison J., Zeiger M., Tolosa A., Funke L.M., Jaeckel N., Presser V.* Electrospinning of Ultrafine Metal Oxide/Carbon and Metal Carbide/Carbon Nanocomposite Fibers // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 35683–35692.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra05409e>
  17. *Zhang H.M., Liu J., Tian Z.F., Ye Y.X., Cai Y.Y., Liang C.H., Terabe K.A.* General Strategy toward Transition Metal Carbide/Carbon Core/Shell Nanospheres and Their Application for Supercapacitor Electrode // *Carbon.* V.100. P. 590–599.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.047>
  18. *Won H.I., Hayk N., Won C.W., Lee H.H.* Simple Synthesis of Nano-Sized Refractory Metal Carbides by Combustion Process // *J. Mater. Sci.* 2011. V. 46. P. 6000–6006.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0>
  19. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исхакова Л.Д., Грызлов Д.Ю., Милович Ф.О.* Новый метод синтеза нанокompозита NbC/C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 2. С. 200–208.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22020063>
  20. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С.* Способ получения нанокompозитов карбидов ниобия и тантала в углеродной матрице – NbC/C И TaC/C : Патент РФ № 2756759.
  21. *I'in E.G., Parshakov A.S., Iskhakova L.D.* The Studies of NbCl<sub>5</sub> with Acetylene Reaction Products as a New Precursor for Simple and Economical Synthesis of Ceramic NbC/C Nanocomposite // *Advances in Synthesis and Complexing. The Fifth International Conference. Book of abstracts.* Moscow. 2019. V. 2. P. 25. ISBN 978-5-209-09395-4
  22. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исхакова Л.Д.* Новые прекурсоры композита – наноразмерный карбид ниобия – углерод (NbC/C) // *Сб. тез. XXI Менделеевского съезда.* Санкт-Петербург. 2019. Т. 2а. С. 82. ISBN- 978-5-604-3248-4-4
  23. *Knight D.S., White W.B.* Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. № 2. P. 385–393.  
<https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385>
  24. *Nemanich R.J., Solin S.A.* First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. № 2. P. 392–401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392>
  25. *Spengler W., Kaiser R.* First and Second Order Raman Scattering in Transition Metal Compounds // *Solid State Commun.* 1976. V. 18. № 7. P. 881–884.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90228-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90228-3)
  26. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
  27. *Kenneth S.W. Sing, Ruth T. Williams.* Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2004. V. 22. № 10. P. 773–782.  
<https://doi.org/10.1260/0263617053499032>
  28. *Kotz R., Carlen M.* Principles and Applications of Electrochemical Capacitors // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 2483–2498.  
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)

УДК 537.52+54.055

## ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ Zn-Al

© 2022 г. А. В. Агафонов<sup>1</sup>, Н. А. Сироткин<sup>1</sup>, В. А. Титов<sup>1</sup>, А. В. Хлюстова<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Слоистые двойные гидроксиды, содержащие цинк в положении двухзарядного катиона и алюминий в положении трехзарядного катиона в бруситоподобных структурах, синтезировали новым методом с использованием низкотемпературной подводной плазмы. В качестве прекурсоров использовались материалы электродов. Показано, что формируются хорошо окристаллизованные слоистые двойные гидроксиды и примесные фазы. Определено, что именно наличие примесных фаз обуславливает термическую стабильность образцов. Показано, что полученные слоистые структуры имеют высокую удельную поверхность, что позволяет использовать их в качестве наполнителя для полимерных композитов.

**Ключевые слова:** плазма, раствор, слоистые двойные гидроксиды, алюминий, цинк**DOI:** 10.31857/S0002337X2211001X

### ВВЕДЕНИЕ

Возможности создания термически стойких и механически прочных полимерных композитов рассматривается на примере полимерной матрицы и слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [1, 2]. Вследствие своей характерной структуры – гидрофильных положительно заряженных слоев  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{n+}$  и отрицательно заряженных межслоевых анионов и молекул воды – такие структуры хорошо диспергируются в полимерной матрице. В настоящее время в качестве  $M^{2+}$  используются ионы  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , а в качестве  $M^{3+}$  –  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Также встречаются исследования возможности синтеза монометаллических [3–5] и тетраметаллических СДГ [6, 7]. В качестве межслоевых анионов используют хлориды, бикарбонаты, нитраты, сульфаты и органические соединения. Варьируя  $M^{2+}$  или межслоевые анионы, можно получать слоистые структуры с заданными характеристиками [8].

Основными методами синтеза слоистых структур являются соосаждение, гидротермальный и золь–гель [9]. Также успешно были применены методы механической активации и плазмы в контакте с жидкостью [10, 11]. Все эти методы используют химические реагенты в качестве прекурсоров, которые иногда являются токсичными. Одним из безреагентных методов получения структур явля-

ется метод лазерной абляции в воде [12]. Другим безреагентным методом является низкотемпературная подводная плазма, возбуждаемая между двумя металлическими электродами в объеме воды [13]. При помещении плазменной зоны в жидкость создаются условия для упрочнения синтезированного материала, т.к. средняя температура жидкости значительно меньше температуры в плазменной зоне.

Целью данной работы было исследование возможности плазмохимического синтеза слоистых двойных гидроксидов Zn-Al в условиях подводной плазмы постоянного тока. Новизна работы по сравнению с ранее опубликованными результатами заключается в использовании металлических электродов в качестве прекурсоров СДГ без использования химических реагентов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез СДГ проводили в стеклянной ячейке. В качестве электродов использовались алюминиевая и цинковая проволоки диаметром 1 мм (ООО “Цветметсплав”), помещенные в керамическую трубку. Длина неизолированной части электродов составляла 3 мм, а расстояние между ними – 2 мм. Трубку погружали в дистиллированную воду. Подводная плазма постоянного тока возбуждалась между электродами в жидкости.

**Таблица 1.** Условия экспериментов и изменение масс электродов в процессе горения плазмы

Образец	Условия эксперимента	$\Delta m(\text{Al})$ , г	$\Delta m(\text{Zn})$ , г
1	Al-анод, Zn-катод, $I = 0.25$ А	0.0048	0.0031
2	Al-анод, Zn-катод, $I = 0.8$ А	0.0124	0.0098
3	Zn-анод, Al-катод, $I = 0.25$ А	0.0239	0.0026
4	Zn-анод, Al-катод, $I = 0.8$ А	0.0322	0.0058

**Таблица 2.** Атомные доли катионов металлов и параметры кристаллической решетки синтезированных структур

Образец	Атомные доли катионов		$M^{2+}/M^{3+}$	$c$ , Å	$G_h$ , Å
	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>			
1	0.147	0.311	0.47	26.40	4.03
2	0.24	0.209	1.15	24.60	3.43
3	0.371	0.11	3.37	22.53	2.73
4	0.347	0.076	4.65	26.40	4.03

Примечание.  $c = 3d_{003}$ ;  $G_h = d_{003} - S_w$  ( $S_w = 4.77$  Å – толщина бруситоподобного слоя).

Полярность алюминиевых и цинковых электродов варьировалась. Эксперименты проводились при двух токах плазмы: 0.25 и 0.8 А. Выбор значений тока плазмы объяснялся условиями стабильного горения плазмы: 0.25 А – это минимальное значение, при котором стабильно горит плазма, 0.8 А соответствовало максимальному значению, которое может поддерживать источник питания. После каждого опыта полученные суспензии центрифугировали. Осадки сушили при 100°C в течение 3 ч. Были получены четыре серии образцов (табл. 1).

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) (JEM 2100, JEOL). Элементный анализ поверхности изучался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (Thermo Fisher Scientific). Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра D2 PHASER (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54$  Å, размер шага сканирования 0.02°, точность измерений  $\pm 0.02^\circ$ ) в диапазоне значений  $2\theta$  5°–60°.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре VERTEX 80v в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 0.2 см<sup>-1</sup> в таблетках с KBr.

Термический анализ образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris в непрерывном токе аргона (30 мл/мин) и нагреве от 25 до 900°C со скоростью 10°C/мин.

Удельные поверхности порошков рассчитывали по изотермам адсорбции–десорбции азота при 77 К (NOVAtouch NT LX, аппаратура Quantachrome). Перед измерениями порошки дегазировали в вакууме в течение 2 ч при 150°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Низкотемпературная плазма возбуждается в объеме воды, следовательно, можно предположить, что будут формироваться слоистые структуры типа мейкснерита с ионами OH<sup>-</sup> в качестве межслоевых анионов [14]. Ранее было показано, что такие структуры могут быть неустойчивы и в процессе сушки гидроксил-ионы могут замещаться карбонат- или нитрат-ионами [15].

ЭДС показала присутствие пиков, относящихся к Al, Zn и O. Сигналы посторонних элементов отсутствуют. В табл. 2 представлены атомные доли катионов металлов, рассчитанные по данным ЭДС. Из соотношений  $M^{2+}/M^{3+}$  следует, что в образце 1 содержание трехзарядного катиона выше. Небольшая разница в содержании двух- и трехзарядных катионов фиксируется в образце 2.

ИК-спектры образцов представлены на рис. 1. На всех спектрах присутствует характерная полоса в диапазоне 3200–3600 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями группы OH в слоях СДГ и межслоевых молекул воды. Пик при 1630 см<sup>-1</sup> приписывается деформационным колебаниям межслоевых молекул воды. Пик при 1384 см<sup>-1</sup> подтверждает наличие нитрат-ионов в слоистой структуре. Для образца 1 регистрируется неразрешенный пик с центром при 620 см<sup>-1</sup>, который относится к модам колебаний O–M–O. Для других образцов пики при 750, 554 и 426 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям Zn–O, Zn–Al–OH и Al–O соответственно.

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 2. На всех рентгенограммах видны характерные пики плоскостей слоистости материала: 003, 006, 015 и 018. Для образца 1 наблюдаются пики, относящиеся к  $\gamma$ -AlOOH. Рентгено-

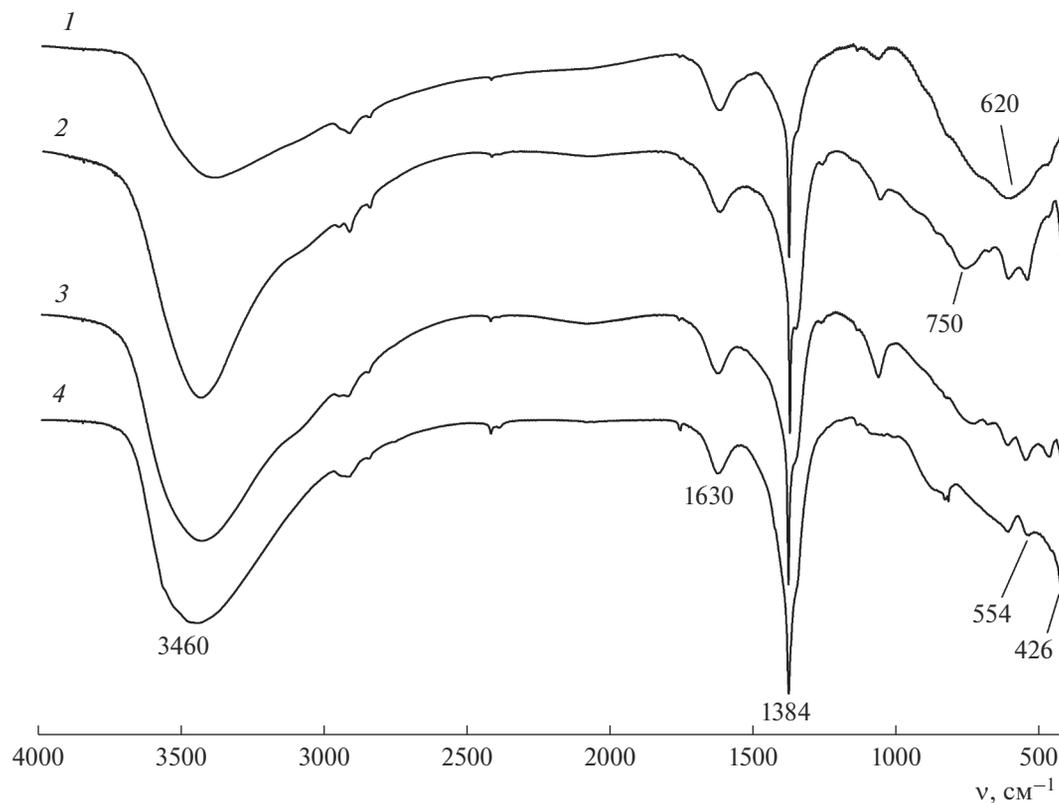


Рис. 1. ИК-спектры полученных образцов.

граммы всех образцов имеют пики ZnO. Наличие пиков ZnO можно объяснить тем, что в условиях плазменной обработки обеспечивается необходимая энергия для формирования оксида. В этом случае катион металла располагается в октаэдрической оксидной структуре, как в структуре цинковой обманки или вюрцита. В этом состоянии он более устойчив, чем октаэдрическая структура в бруситоподобных слоях. Наличие рефлексов, связанных с оксидом цинка, зафиксировано также в ряде работ [16–20]. Кроме того, все рентгенограммы имеют пик при  $2\theta = 56.7^\circ$ , относящийся к  $Zn(OH)_2$ . На рентгенограммах образцов 1, 2 и 4 присутствуют два пика: при  $2\theta = 10^\circ$  и  $11.8^\circ$ , что указывает на возможность получения двух фаз СДГ с различной ориентацией нитрат-ионов в качестве межслоевых анионов [19].

Рассчитанные параметры решетки слоистых структур и межслоевое расстояние представлены в табл. 2. Вариации параметра  $c$  могут быть связаны с разным содержанием межслоевой воды или разными межслойными анионами. Также параметр  $c$  показывает силу электростатического взаимодействия между межслоевым анионом и положительно заряженными слоями. В образце 3 это взаимодействие слабее, чем в образцах 2 и 4. Согласно Кавани и др. [21], базальное расстояние

в слоистых структурах с гидроксил-ионом в качестве межслоевого аниона составляет  $7.55 \text{ \AA}$ . Это близко к нашему значению  $7.51 \text{ \AA}$ . Следовательно, в условиях подводной плазмы возможно получение СДГ Zn-Al с  $OH^-$  в качестве межслоевого аниона. С учетом размера гидроксильного иона (диаметр составляет  $3.04 \text{ \AA}$ ) [22] и межслоевого расстояния ( $G_h$ ) расположение аниона будет горизонтальным. Для образцов 1 и 4 базальные расстояния равны  $8.8 \text{ \AA}$ . Такие значения соответствуют слоистым структурам с нитрат-ионами в качестве межслоевых анионов ( $8.79 \text{ \AA}$ ) [21]. Это согласуется с данными ИК-спектров. Для этих образцов можно предположить вертикальное расположение нитрат-ионов (диаметр  $4 \text{ \AA}$ ) [22]. Базальное расстояние для образца 2 составляет  $8.2 \text{ \AA}$ . Данное значение меньше, чем для нитрат-содержащих слоистых структур. Вероятнее всего, в данной структуре одновременно содержатся гидроксил- и карбонат-ионы, так как карбонат-ион может легко заместить гидроксил-ион [23]. Можно предположить, что для образцов 1, 2 и 4 в процессе сушки ион гидроксила замещается нитрат-ионом из-за нестабильности групп  $OH^-$  при контакте с воздухом. Вероятно, это может быть связано с низким содержанием ZnO.

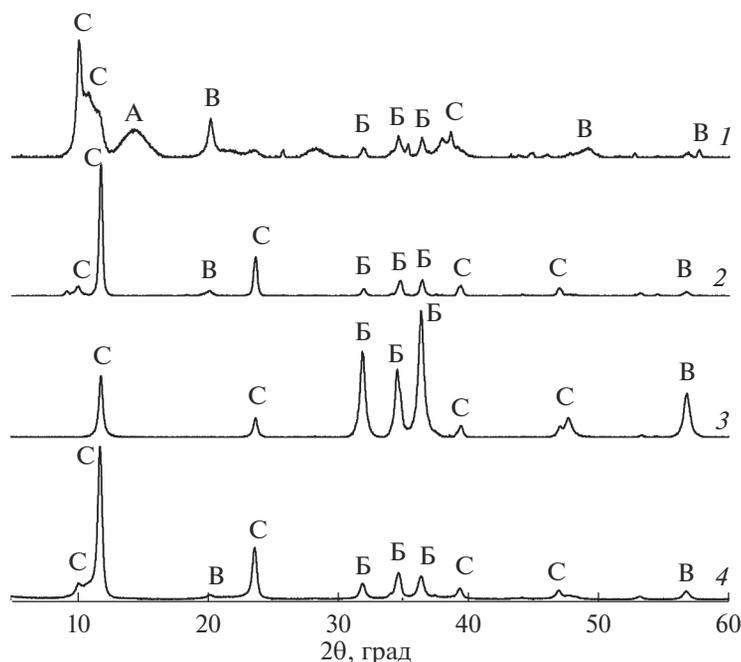


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных образцов: С – СДГ, А –  $\gamma$ -AlOOH, Б – ZnO, В – Zn(OH)<sub>2</sub>.

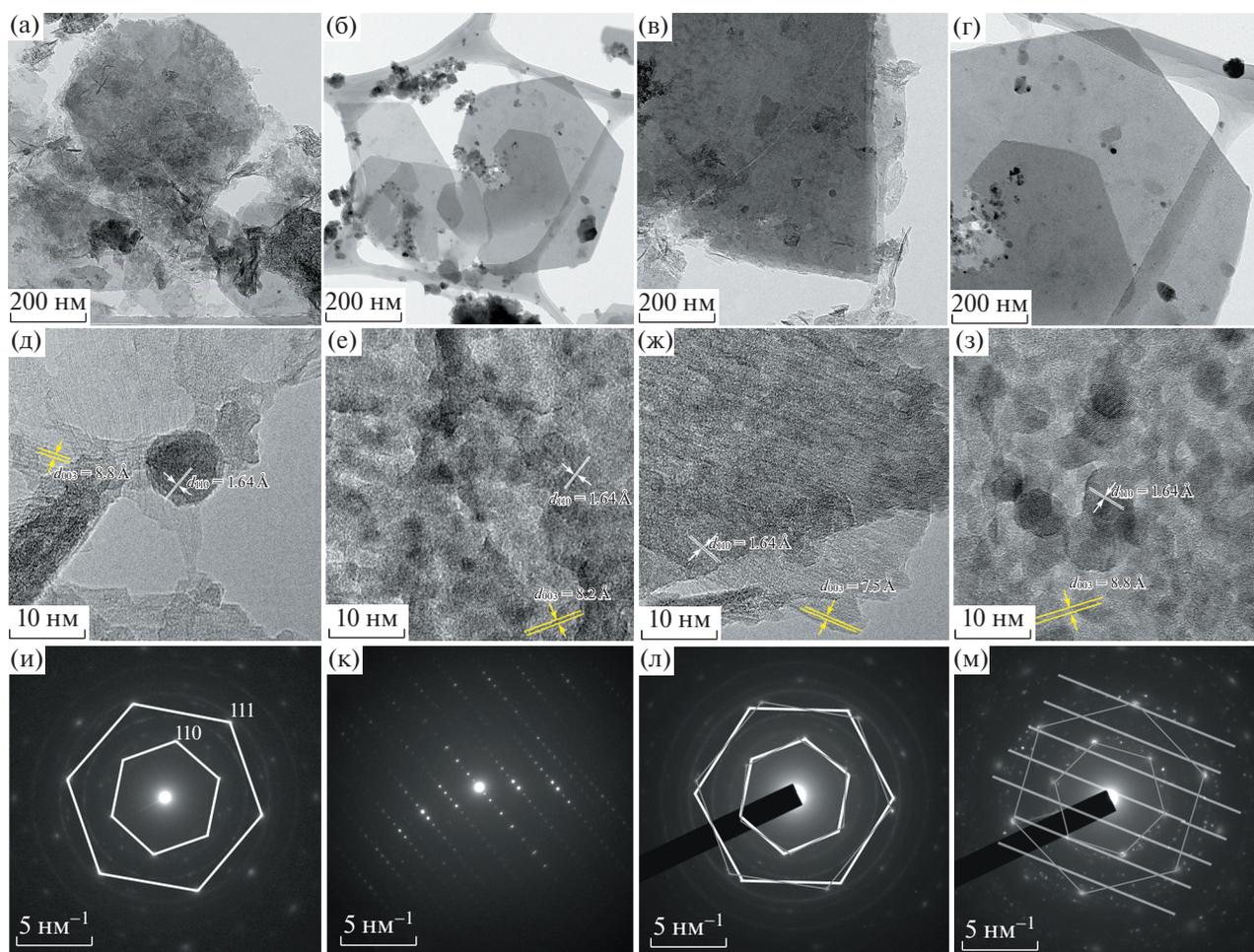
Для получения информации о структуре образцов использовался метод электронной микроскопии. Для всех образцов регистрировались пластинчатые частицы гексагональной формы (рис. 3). Также присутствуют частицы других форм. Дифракция выделенных областей показала, что СДГ Zn-Al хорошо окристаллизованы: пятна могут быть индексированы в гексагональной структуре: плоскости (110) и (111) (рис. 3и). На рис. 3к видна четкая кристаллическая структура ZnO шестиугольной формы, что подтверждает наличие примеси. Для образцов 3 и 4 на изображениях дифракции выделенных областей видны диффузные кольца, обусловленные присутствием ZnO, а также яркие пятна, обусловленные СДГ Zn-Al, имеющие вид искаженных шестиугольников (рис. 3л, 3м).

Образцы были подвергнуты термическому анализу для определения их стабильности. Кривые ТГ и ДТА для всех образцов представлены на рис. 4. Все кривые имеют минимум эндоэффекта при температуре ниже 100°C, который соответствует потере физически сорбированной воды. Для образца 2 присутствует эндоэффект при 200°C, который можно отнести к разложению межслоевого бикарбонат-иона. Эндоэффект при 200–300°C соответствует удалению структурной (химически сорбированной) воды и разложению межслойных нитрат-ионов. Изменение массы образцов при температуре выше 300°C относится к дегидратации металл-гидроксидных слоев. Данные термического анализа чистых СДГ Zn-Al показали, что они имеют одну стадию разложения от 50 до 600°C с потерей

массы до 36% и без возможности перестройки при охлаждении [24]. Поэтому такие структуры считаются термически нестабильными. Наличие примесей оксида цинка увеличивает число стадий разложения, повышая их термическую стабильность [16, 17, 19, 20].

Анализ изотерм сорбции–десорбции молекулярного азота показал, что полученные структуры мезопористые с цилиндрическими порами (образцы 1 и 4) и клиновидные с открытыми щелевидными порами (образцы 2 и 3) [25]. Удельные поверхности, рассчитанные методами БЭТ и БДХ, приведены в табл. 3. Более высокая удельная поверхность для образца 1 может быть связана с присутствием других фаз ( $\gamma$ -AlOOH и ZnO) вместе с СДГ. Значения  $S_{\text{БЭТ}}$  выше, чем для структур, полученных гидротермальным методом с использованием аминов [19].

Согласно данным, представленным в табл. 1, в процессе воздействия плазмы происходит распыление электродов. Увеличение тока плазмы приводит к росту скорости распыления электродов. Изменение полярности электродного материала также влияет на скорость распыления. Материал анода распыляется больше, что можно объяснить сопутствующим процессом анодного окисления электродов. В опытах с алюминиевым анодом отношения скоростей распыления анода и катода составляют 1.55 и 1.27 для 0.25 и 0.8 А соответственно. В экспериментах с цинковым анодом отношения составили 9.2 и 5.55 для 0.25 и 0.8 А соответственно. В этом случае основную роль в



**Рис. 3.** ПЭМ-снимки (а–з) и изображения дифракции выделенных областей (и–м) образцов 1 (а, д, и), 2 (б, е, к), 3 (в, ж, л), 4 (г, з, м).

процессе распыления может играть температура плавления (440°C для Zn и 660°C для Al). В низкотемпературной плазме увеличение тока не влияет на температуру плазмы [26]. Визуальные наблюдения за поведением плазмы показали, что зона плазмы подвижна, поэтому в нашем случае правильно учитывать время контакта напыляемых материалов с плазмой. Скорость распыления электродов при токе 0.8 А выше, чем при 0.25 А. Это

соответствует меньшему времени контакта материала с плазмой. Неравновесная плазма в зоне контакта с металлическим электродом вызывает распыление материала электрода. Благодаря большому градиенту температур в растворе (~340 К) и зоне плазмы (1600–2000 К) распыляемый материал втягивается в зону плазмы, где происходит его атомизация и окисление. По данным РФА, образуется  $\gamma$ -AlOOH, который является предшествен-

**Таблица 3.** Характеристики поверхности синтезированных образцов

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{БДХ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{микр}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{экс}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , нм
1	143.34	152.32	34.42	108.92	0.186	3.83
2	40.15	33.66	1.67	38.47	0.065	4.28
3	126.87	103.04	32.41	94.46	0.158	3.82
4	82.04	82.12	15.82	66.21	0.112	4.28

Примечание.  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность, определенная методом Брунауэра–Эммета–Теллера;  $S_{БДХ}$  – удельная поверхность, определенная методом Баррета–Джойнера–Халенды;  $S_{микр}$  – площадь микропор;  $S_{экс}$  – площадь внешней поверхности;  $V_{пор}$  – объем пор;  $D_{пор}$  – средний диаметр пор.

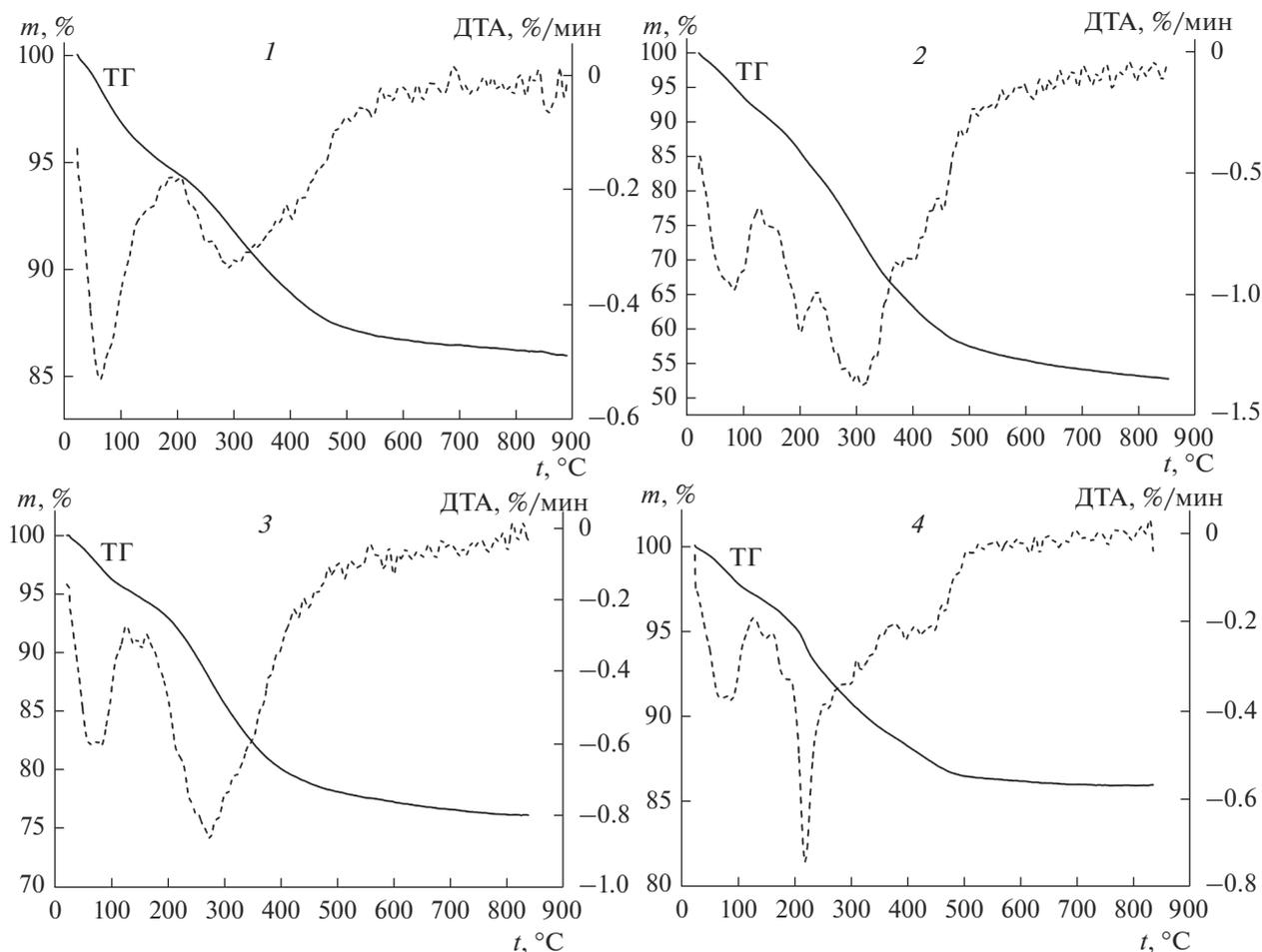


Рис. 4. ТГ- и ДТА-кривые образцов 1–4.

ником оксидных алюминиевых структур. Распыленные атомы Zn сорбируются на поверхности бемита. Включение цинка в слоистую структуру  $\gamma$ -AlOOH предотвращает его превращение в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27]. Слоистые структуры формируются с гидроксильными ионами в качестве межслоевых анионов, поскольку плазма не контактирует с воздухом. В процессе сушки нитрат- и карбонат-ионы образуются из воздуха и, замещая гидроксильные ионы, образуют более стабильные СДГ-структуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез СДГ на основе Zn-Al возможен с использованием низкотемпературной плазмы в объеме воды. Продукт не требует очистки, т.к. при его получении не использовались химические реактивы. Плазмохимический синтез формирует слоистые структуры типа мейкснерита, но в процессе сушки гидроксил-ионы могут замещаться нитрат-ионами в качестве межслоевых анионов. Установлено, что условия эксперимента (ток плазмы, полярность материала электрода) влияют на фазо-

вый состав, морфологию и удельную поверхность синтезируемых структур. Термическая стабильность получаемых материалов обусловлена наличием примеси ZnO.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания министерства науки и образования (№ 0092-2019-0003).

Авторы благодарят ЦКП “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” ИХР РАН, НИЦКП “Материаловедение и металлургия” МИСИС.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1347–1382.
2. Помогайло А.Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1317–1351.

3. *Ma R., Takada K., Fukuda K., Iyi N., Bando Y., Sasaki T.* Topochemical Synthesis of Monometallic ( $\text{Co}^{2+}$ – $\text{Co}^{3+}$ ) Layered Double Hydroxide and its Exfoliation into Positively Charged  $\text{Co}(\text{OH})_2$  Nanosheets // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 1. P. 86–89. <https://doi.org/10.1002/anie.200703941>
4. *Gu F., Cheng X., Wang S., Wang X., Lee P.S.* Oxidative Intercalation for Monometallic  $\text{Ni}^{2+}$ – $\text{Ni}^{3+}$  Layered Double Hydroxide and Enhanced Capacitance in Exfoliated Nanosheets // *Small.* 2015. V. 11. № 17. P. 2044–2050. <https://doi.org/10.1002/smll.201402603>
5. *Nagarajan R., Gupta P., Singh P., Chakraborty P.* An Ethylene Glycol Intercalated Monometallic Layered Double Hydroxide Based on Iron as an Efficient Bi-functional Catalyst // *Dalt. Trans.* 2016. V. 45. № 43. P. 17508–17520. <https://doi.org/10.1039/C6DT03129C>
6. *Sertsova A.A., Subcheva E.N., Yurtov E.V.* Synthesis and Study of Structure Formation of Layered Double Hydroxides Based on Mg, Zn, Cu, and Al // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 23–32. <https://doi.org/10.1134/S0036023615010167>
7. *Nestroina O.V., Ryl'tsova I.G., Yapryntsev M.N., Lebedeva O.E.* Effect of the Synthesis Method on the Phase Composition and Magnetism of Layered Double Hydroxides // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 747–753. <https://doi.org/10.1134/S0020168520070109>
8. *Zhao Y., Hu H., Yang X., Yan D., Dai Q.* Tunable Electronic Transport Properties of 2D Layered Double Hydroxide Crystalline Microsheets with Varied Chemical Compositions // *Small.* 2016. V. 12. № 33. P. 4471–4476. <https://doi.org/10.1002/smll.201601354>
9. *Bukhtiyarova M.V.* A Review on Effect of Synthesis Conditions on the Formation of Layered Double Hydroxides // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 269. P. 494–506. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>
10. *Qu J., Zhang Q., Li X., He X., Song S.* Mechanochemical Approaches to Synthesize Layered Double Hydroxides: a Review // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 119. P. 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.018>
11. *Chen H., Zhao Q., Gao L., Ran J., Hou Y.* Water-Plasma Assisted Synthesis of Oxygen-Enriched Ni–Fe Layered Double Hydroxide Nanosheets for Efficient Oxygen Evolution Reaction // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 4. P. 4247–4254. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05953>
12. *Hur T.B., Phuoc T.X., Chyu M.K.* Synthesis of Mg–Al and Zn–Al-Layered Double Hydroxide Nanocrystals Using Laser Ablation in Water // *Opt. Lasers Eng.* 2009. V. 47. № 6. P. 695–700. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.11.006>
13. *Agafonov A.V., Sirotkin N.A., Titov V.A., Khlyustova A.V.* Low-Temperature Underwater Plasma as an Instrument to Manufacture Inorganic Nanomaterials // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 253–261. <https://doi.org/10.1134/S0036023622030020>
14. *Mascolo G., Marino O.* A New Synthesis and Characterization of Magnesium–Aluminium Hydroxides 1 // *Mineral. Mag.* 1980. V. 43. № 329. P. 619–621. <https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.329.09>
15. *Hur T.B., Phuoc T.X., Chyu M.K.* New Approach to the Synthesis of Layered Double Hydroxides and Associated Ultrathin Nanosheets in De-Ionized Water by Laser Ablation // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. № 11. P. 114312. <https://doi.org/10.1063/1.3518510>
16. *Ahmed A.A.A., Talib Z.A., bin Hussein M.Z.* Thermal, Optical and Dielectric Properties of Zn–Al Layered Double Hydroxide // *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 56. P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.024>
17. *Abderrazek K., Frini Srasra N., Srasra E.* Synthesis and Characterization of [Zn–Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters // *J. Chin. Chem. Soc.* 2017. V. 64. № 3. P. 346–353. <https://doi.org/10.1002/jccs.201600258>
18. *Rodriguez-Rivas F., Pastor A., Barriga C., Cruz-Yusta M., Sánchez L., Pavlovic I.* Zn–Al Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts for  $\text{NO}_x$  Abatement // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.022>
19. *Misol A., Labajos F.M., Morato A., Rives V.* Synthesis of Zn, Al Layered Double Hydroxides in the Presence of Amines // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 189. P. 105539. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105538>
20. *Salih E.Y., Sabri M.F.M., Eisa M.H., Sulaiman K., Ramizy A., Hussein M.Z., Said S.M.* Mesoporous  $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  Mixed Metal Oxide-Based Zn/Al Layered Double Hydroxide as an Effective Anode Material for Visible Light Photodetector // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2021. V. 121. P. 105370. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105370>
21. *Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.* Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications // *Catal. Today.* 1991. V. 11. № 2. P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
22. *Roobottom H.K., Jenkins H.D.B., Passmore J., Glasser L.* Thermochemical Radii of Complex Ions // *J. Chem. Educat.* 1999. V. 76. № 11. P. 1570–1573. <https://doi.org/10.1021/ed076p1570>
23. *Carrado K., Kostapapas A., Suib S.* Layered Double Hydroxides (LDHs) // *Solid State Ion.* 1988. V. 26. № 2. P. 77–86. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90018-5)
24. *Puttaswamy N.S., Kamath P.V.* Reversible Thermal Behaviour of Layered Double Hydroxides: a Thermogravimetric Study // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. № 9. P. 1941–1945. <https://doi.org/10.1039/A701911D>
25. *Sing K.S., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T.* Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
26. *Bruggeman P., Ribižl E., Maslani A., Degroote J., Malešević A., Rego R., Vierendeels J., Leys C.* Characteristics of Atmospheric Pressure Air Discharges with a Liquid Cathode and a Metal Anode // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2008. V. 17. № 2. P. 025012. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/025012>
27. *Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A., Titov V., Agafonov A.* Parameters of Underwater Plasma as a Factor Determining the Structure of Oxides (Al, Cu, and Fe) // *Materialia.* 2021. V. 16. P. 101081. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101081>

УДК 539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ПРИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ФОТООТЖИГЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. А. А. Карманов<sup>1</sup>, И. А. Пронин<sup>1</sup>, \*, Н. Д. Якушова<sup>1</sup>, А. С. Комолов<sup>2</sup>, В. А. Мошников<sup>3</sup><sup>1</sup>Пензенский государственный университет, ул. Красная, 40, Пенза, 440026 Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”  
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

\*e-mail: pronin\_i90@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принята к публикации 25.09.2022 г.

С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована эволюция структуры оксида цинка, синтезированного в рамках адаптированной для гибкой электроники золь–гель-технологии. Получена зависимость атомарного содержания цинка, кислорода и углерода в различных формах от времени воздействия ультрафиолетового излучения. Установлено, что с увеличением времени УФ-обработки от 90 до 150 мин наблюдается значительное снижение концентрации цинка в поверхностном слое с одновременным ростом содержания углерода преимущественно в форме высокоориентированного пиролитического графита. Показано, что под действием фотоактивационных процессов происходит достройка и обогащение поверхности ZnO кислородом с энергией связи 531.5 эВ по типу твердого раствора вычитания.

**Ключевые слова:** оксид цинка, золь–гель-технология, УФ-излучение, структурообразование, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110070

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более актуальными становятся исследования, связанные с управляемым синтезом наноматериалов на основе широкозонных оксидов металлов для целей гибкой электроники [1]. Однако их использование в виде тонких пленок в гибких электронных приложениях сильно затруднено, поскольку напряжения, возникающие в материале, могут привести к образованию трещин и осколков при большой деформации [2]. Оксид цинка, имеющий ширину запрещенной зоны  $\approx 3.3$  эВ при комнатной температуре [3], является перспективным представителем данной группы наноматериалов. Интерес к нему обусловлен, с одной стороны, его разнообразными применениями в области микро- и нанoeлектроники [4], газовой сенсорики [5] и фотокатализа [6]. С другой стороны, важны фундаментальные свойства ZnO, включая большую энергию связи экситонов  $\approx 60$  мэВ, высокую подвижность носителей заряда, а также хорошую термическую стабильность [7].

В контексте гибкой электроники перспективность оксида цинка обусловлена как его вероятными практическими приложениями, включая создание носимых сенсоров и изогнутых дисплеев с новым форм-фактором [8], так и возможностью управления его электропроводностью за счет модификации поверхности. При этом проблема деградации пленок ZnO может быть решена при синтезе наноматериалов с иерархической пространственной организацией [9], например, по типу трехмерной сетки, допускающей определенную степень изгиба и растяжения/сжатия. Такой тип структуры наноматериала является естественным продуктом в золь–гель-технологии [10], однако в процессе формирования оксида цинка применяется высокотемпературный отжиг, который плохо совместим с использованием гибких легкоплавких полимерных подложек.

В связи с этим был разработан вариант золь–гель-технологии наноструктурированного ZnO, ключевой идеей которого является замена высокотемпературного отжига операцией параллель-

ного совмещения низкотемпературного нагрева и фотоотжига под действием УФ-излучения [11]. При этом, несмотря на реализуемость данного подхода, не изучены особенности структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения. Ответы на эти вопросы еще более актуальны в контексте известных работ по управлению электропроводностью ZnO за счет ультрафиолетовой обработки [12].

Целью настоящей работы является исследование поверхностных превращений в золь–гель-пленках на основе оксида цинка, вызванных ультрафиолетовым фотоотжигом различной продолжительности на воздухе, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез тонких пленок ZnO с иерархической структурой.** Синтез оксида цинка проводился согласно описанной в работе [11] методике в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь–гель-технологии. Прекурсорами для приготовления пленкообразующего золя выступали: дигидрат ацетата цинка  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2-метоксиэтанол  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 2-аминоэтанол  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , для которых однозначно показано значительное поглощение УФ-излучения, приводящее к перестройке химических связей. Полученный золь созрел в течение 24 ч при комнатной температуре. Формирование тонких пленок ZnO осуществлялось методом центрифугирования на подложках из окисленного монокристаллического кремния (КДБ10 (111)). На последнем этапе синтеза в течение 90 и 150 мин на воздухе проводился УФ-фотоотжиг, который совмещали с низкотемпературным нагревом (60–200°C). При этом в качестве источника УФ-излучения использовалась ртутная лампа с максимумами спектральной интенсивности при 185 и 254 нм, а для низкотемпературной обработки образцов применялся плоский нагреватель открытого типа с металлической поверхностью.

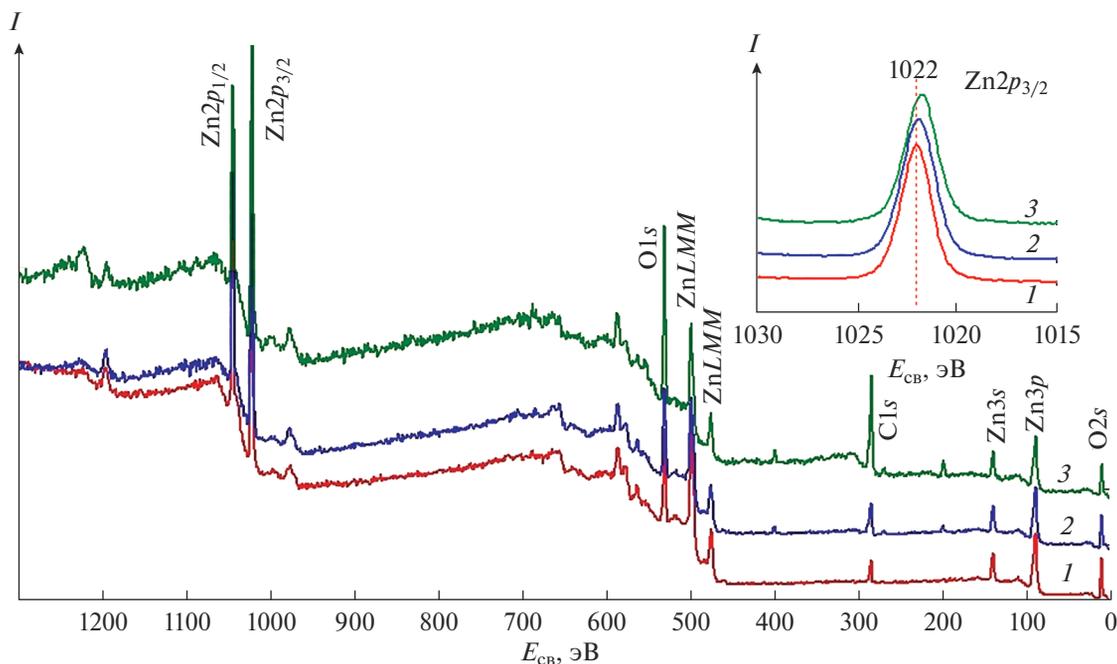
В качестве образцов сравнения выступали пленки ZnO, полученные из золь аналогичного состава согласно классической методике золь–гель-синтеза [13], которые также наносили методом центрифугирования и отжигали на воздухе в течение 30 мин при температуре 550°C.

**Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой.** Для исследования особенностей структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения использовалась РФЭС. Спектры измеряли в сверхвысоковакуумных условиях ( $p \sim 10^{-7}$  Па) на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией фотонов  $\text{AlK}_\alpha = 1486$  эВ. Обзорные спектры и

спектры остовных уровней были записаны при энергии пропускания анализатора 100 и 50 эВ соответственно. При анализе измеренных РФЭС использовали библиотеку стандартных РФЭС производителя оборудования (Thermo Fisher Scientific Inc.) и учитывали табличные значения факторов чувствительности регистрации сигнала согласно результатам работ [14]. Известно, что на поверхности оксидов металлов, синтезируемых в виде тонких пленок, активно адсорбируются из воздуха кислород- и углеродсодержащие примеси [15], поэтому измерения проводили как до, так и после очистки поверхности ионами  $\text{Ag}^+$ . При этом первоначально применяли  $\text{Ag}^+$ -очистку при 500 В в течение 300 с (1-е травление), а затем проводили повторную очистку при 3 кВ в течение 30 с (2-е травление). Согласно приближенной оценке, такой очистки достаточно, чтобы удалить примерно 10 нм поверхностного слоя.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Обзорные РФЭС остовных уровней пленок ZnO.** Результаты обзорной спектроскопии оксида цинка, синтезированного в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь–гель-технологии, представлены на рис. 1. Кривая 1 отвечает образцу сравнения – образцу 1 (ZnO, синтезируемый с использованием высокотемпературного отжига), кривые 2 и 3 отвечают пленкам, полученным в соответствии с описанной методикой при времени УФ-обработки 90 мин (образец 2) и 150 мин (образец 3). В целом представленные спектры содержат характеристические пики для остовных уровней цинка, углерода и кислорода, а также оже-пики, такие как Zn LMM. При этом присутствие пика C1s в спектре можно объяснить как остаточным содержанием не полностью удаленных в процессе отжига органических компонентов из состава золя, так и взаимодействием пленки с атмосферой. Сигналы атомов Si подложки не различимы на спектрах, что отражает отсутствие сквозных пор в наноматериале. Следует отдельно отметить, что в большинстве исследований ZnO предполагается высокая информативность пика  $\text{Zn}2p_{3/2}$  (1022.0 эВ), однако, как демонстрирует вставка к рис. 1, для анализируемых образцов наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума в низкоэнергетическую область ( $\approx 0.2$  эВ) с ростом времени УФ-облучения. Данную особенность анализируемого пика можно трактовать как увеличение числа кислородных вакансий, окружающих связанный с кислородом цинк. Очистка поверхности пленок ZnO ионами  $\text{Ag}^+$  нивелирует наблюдаемый химический сдвиг, что позволяет сделать вывод о преимущественной модификации поверхностного слоя оксида цинка. В табл. 1 представлены обобщенные параметры  $\text{Zn}2p_{3/2}$  для образцов согласно данным РФЭС.



**Рис. 1.** Обзорный РФЭС пленок ZnO (1 – высокотемпературный отжиг, 2 – УФ-фотоотжиг 90 мин, 3 – УФ-фотоотжиг 150 мин).

Также в соответствии с результатами обзорной спектроскопии проводилась оценка содержания цинка, кислорода и углерода в зависимости от времени УФ-обработки до и после очистки поверхности. Результаты оценки атомной концентрации элементов исходя из площадей пиков и факторов чувствительности представлены в табл. 2.

Анализ представленных в табл. 2 данных показывает, что в процессе воздействия УФ-облучения значительно изменяется соотношение между атомным содержанием цинка и кислорода в поверхностном слое пленок ZnO, которое для образца сравнения составляет 0.47 : 0.53, а для образцов 2 и 3 – 0.45 : 0.55 и 0.32 : 0.68 соответственно. Данный факт можно трактовать как обеднение поверхности атомами цинка и/или обогащение атомами кислорода, приводящее к высокой нестехиометричности оксида цинка. С учетом отмеченного ранее роста количества вакансий в подрешетке кислорода с увеличением продолжительности вре-

мени фотоотжига, вызывающего сдвиг энергии связи Zn $2p_{3/2}$ , анализируя данные по эволюции стехиометрии, можно сделать следующие предположения о перестройке поверхности: формирование кислородных вакансий сопровождается не переходом кислорода в атмосферу, а заполнением междоузлий; обеднение приповерхностного слоя цинком вызвано диффузией этого элемента в объем материала. Подробно соотношения между энергией связи, стехиометрией и дефектностью структуры оксида цинка рассмотрены нами в работе [16]. При этом после двухэтапной очистки Ag<sup>+</sup> соотношение Zn : O возрастает, однако для облученных пленок содержание Zn после травления больше, чем для необлученных (0.62 : 0.38 и 0.68 : 0.32 по сравнению с 0.58 : 0.42), что не может быть объяснено только десорбцией кислородсодержащих адсорбатов. Также для всех образцов характерно высокое содержание углерода – 25.91, 35.16 и 58.54 ат. %, которое в процессе очистки суще-

**Таблица 1.** Обобщенные параметры Zn $2p_{3/2}$  для образцов с разным временем УФ-облучения согласно данным РФЭС

Время воздействия УФ-излучения, мин	E, эВ		
	0	1	2
0	1022.02	1021.93	1022.05
90	1021.91	1021.79	1021.89
150	1021.78	1021.75	1021.94

Примечание. До травления (0), после 1-го (1), 2-го травления (2).

**Таблица 2.** Атомный состав по данным РФЭС для образцов с различным временем УФ-облучения

Элемент	Содержание, ат. %								
	образец 1			образец 2			образец 3		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2
Zn	34.91	54.85	56.13	29.15	49.15	50.81	13.24	39.62	51.44
O	39.18	40.75	40.60	35.69	37.80	31.08	28.22	30.90	23.97
C	25.91	4.40	3.27	35.16	13.05	18.11	58.54	29.48	24.59

Примечание. 0, 1, 2 – см. табл. 1.

**Таблица 3.** Параметры O1s для образцов с различным временем УФ-облучения согласно данным РФЭС

Время УФ-облучения, мин	$E_{св}$ , эВ/С, ат. %					
	0		1		2	
	OI	OII	OI	OII	OI	OII
0	530.69/59.71	532.09/40.29	530.42/77.24	531.98/22.76	530.52/82.59	532.32/17.41
90	530.47/31.82	531.93/68.18	530.32/63.04	532.04/36.96	530.02/62.39	531.85/37.61
150	–/–	531.49/100	530.11/26.73	531.91/73.27	530.28/36.38	531.99/63.62

Примечание. 0, 1, 2 – см. табл. 1.

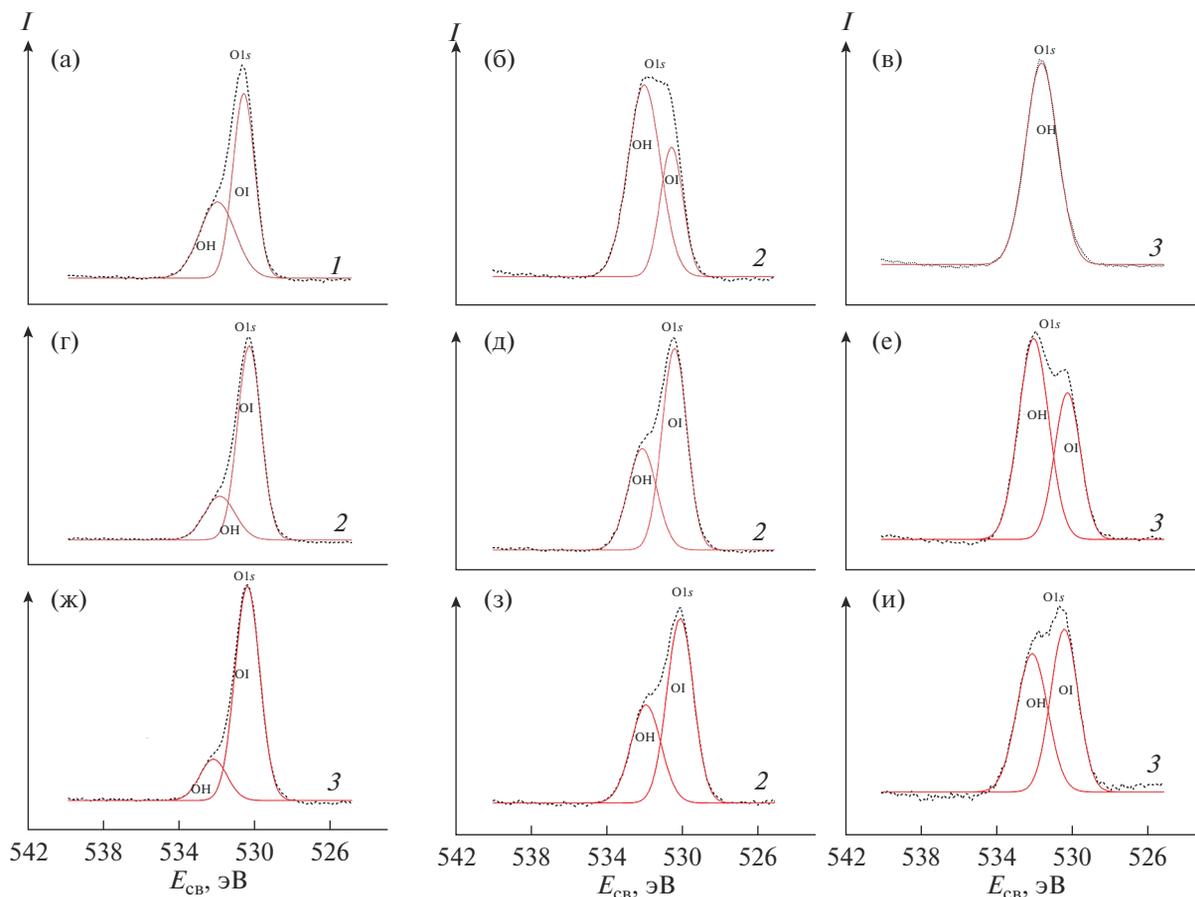
ственно уменьшается: для образца 1 до 4.40 и 3.27 ат. %, для образцов 2 и 3, подвергнутых УФ-обработке в течение 90 и 150 мин, менее значительно. На основании данных по атомной концентрации С можно сделать вывод, что углерод не только адсорбируется на ZnO, но и залегает значительно глубже слоя пленки толщиной  $\approx 10$  нм, т.е. является элементом ее структурообразования.

**Особенности остоного уровня O1s в пленках ZnO.** Как уже было отмечено, информации по остоному уровню  $Zn2p_{3/2}$  недостаточно для анализа особенностей структурообразования оксида цинка в золь–гель-наносистемах под действием УФ-излучения. В связи с этим целесообразным представлялось изучение уровня O1s, что, согласно близким по сути исследованиям, позволяет получить ценные данные не только о стехиометрии образцов, но и о концентрации адсорбционных центров [17]. На рис. 2 представлено семейство РФЭС O1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых на рис. 2а–2в отвечает образцам до обработки ионами  $Ag^+$ , на рис. 2г–2е – после 1-го травления, на рис. 2ж–2и – после 2-го травления.

Анализ представленных спектров показывает, что сигнал O1s раскладывается на компоненты с энергией связи  $\sim 530.5$  (OI) и  $\sim 532.0$  эВ (OII). При этом компонента с низкой энергией отвечает кислороду в кристаллической решетке ZnO, а высокоэнергетическая форма может быть связана как с общим дефицитом решеточного кислорода в наноматериале (т.е. связь O–Zn, окруженная кислородными вакансиями), так и с адсорбцией на

поверхности оксида цинка гидроксильных групп OH. В целом компонента OI является доминирующей для образца сравнения, однако с увеличением времени воздействия УФ-облучения наблюдается перераспределение в сторону формы OII. Причем это перераспределение столь существенно, что для образца 3 (с максимальным временем УФ-обработки) наблюдается сигнал только от высокоэнергетической компоненты, что может являться следствием высокой дефектности поверхности ZnO. Обобщенные параметры O1s для исследуемых образцов, согласно данным РФЭС, а также расчетные данные по соотношению форм OI и OII представлены в табл. 3.

Исходя из оценочных данных табл. 3 и РФЭС, представленных на рис. 2, можно сделать вывод об уменьшении доли формы OII для всех образцов при очистке ионами аргона, что можно связать с удалением дефектного поверхностного слоя. Однако для образцов, синтезированных в рамках адаптированной для гибкой электроники золь–гель-технологии, даже при двухэтапной очистке высокоэнергетическая компонента остается ярко выраженной (ее вклад составляет 63.62 ат. %). В целом такой характер поведения компонента OI и OII не может быть объяснен только удалением с поверхности гидроксильных групп OH, поэтому с учетом данных по изменению атомного состава можно сделать предположение о возникновении дополнительного механизма структурообразования пленок ZnO под действием УФ-излучения. Конечным результатом данного процесса является



**Рис. 2.** РФЭС O1s пленок ZnO, синтезированных при различном времени УФ-фотоотжига: а, г, ж – высокотемпературный отжиг; г, д, е – УФ-фотоотжиг 90 мин; ж, з, и – УФ-фотоотжиг 150 мин; г, д, е – первый этап травления  $Ag^+$ ; ж, з, и – второй.

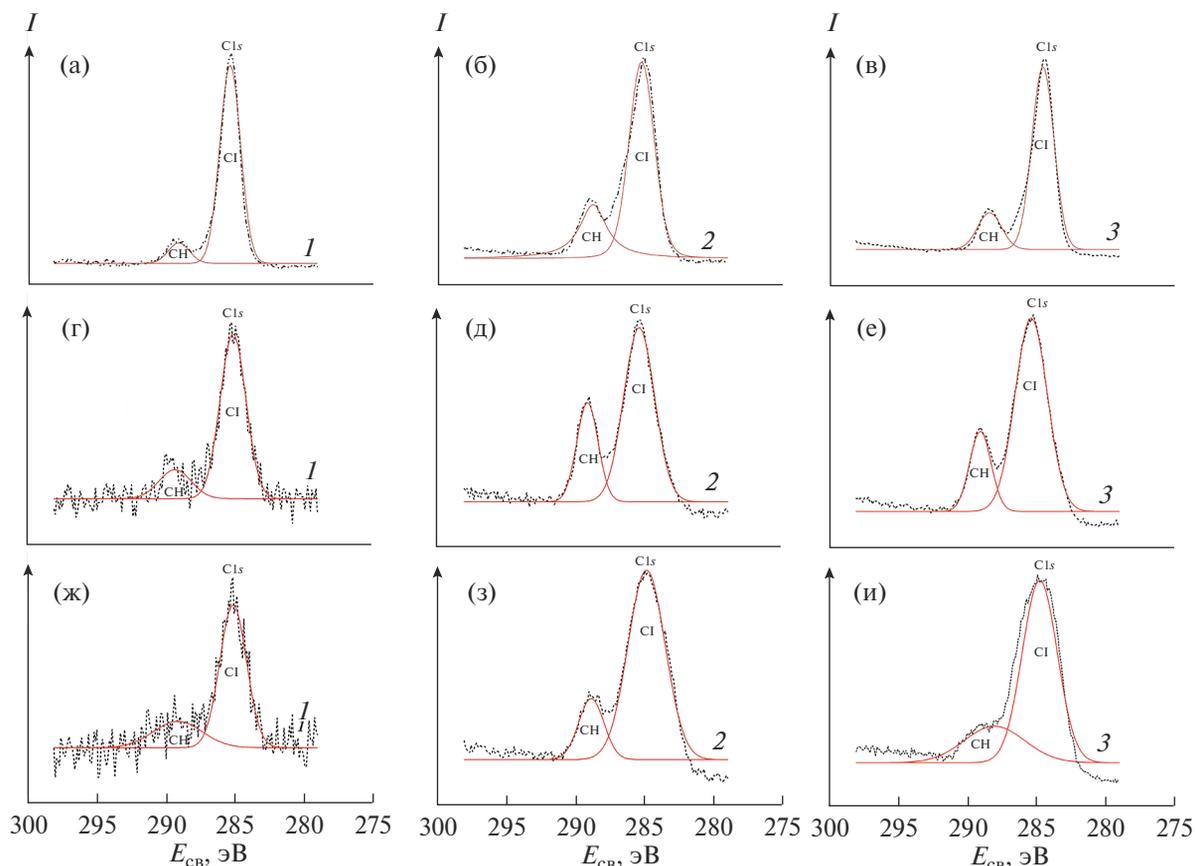
ся достройка и обогащение поверхности оксида цинка кислородом с энергией связи  $\sim 532.0$  эВ.

**Особенности остоного уровня C1s в пленках ZnO.** В контексте выдвинутого предположения целесообразным также представляется рассмотрение особенностей остоного уровня C1s. На рис. 3 представлено семейство РФЭС C1s для исследуемых пленок до и после двухэтапной очистки поверхности. Семейство кривых на рис. 3а–3в отвечает образцам до обработки ионами  $Ag^+$ , на рис. 3г–3е – после 1-го травления, на рис. 3ж–3и – после 2-го травления. В рассматриваемом диапазоне энергий связи (275–300 эВ) отчетливо выражены пики с максимумами 285.0 (C1) и 289.0 эВ (CII), первый из которых наиболее вероятно соответствует углероду в форме пиролитического графита, а второй – группе  $O=C-O$ , связанной с атомами Zn [14, 18, 19]. В целом, данные формы адсорбированного на поверхности углерода характерны для всех трех образцов, при этом для пленок оксида цинка, синтезированных с использованием УФ-излучения, характерны рост атомного содержания компоненты CII по отношению к C1, а так-

же сдвиг максимума в низкоэнергетическую область ( $\approx 0.5$  эВ для образцов без очистки поверхности и  $\approx 1$  эВ при двухэтапном травлении).

Механизм образования рассматриваемых групп при низкотемпературном нагреве ( $\approx 333$  К) не до конца ясен, однако, по всей видимости, может быть обусловлен протеканием фотоактивационных процессов, включая фотокаталитическое окисление и озонирование, приводящее к частичному разложению органических компонентов пленкообразующего золя на воздухе [20]. Обобщенные параметры C1s для исследуемых образцов согласно данным РФЭС, а также расчетные данные по отношению форм C1 и CII представлены в табл. 4.

Очистка поверхности пленок ZnO ионами  $Ag^+$  приводит к перераспределению атомного содержания компонент C1 и CII. При этом для образцов 1 и 3 наблюдается рост доли формы CII, в то время как для оксида цинка, синтезированного при воздействии УФ-излучения в течение 90 мин характерна обратная зависимость, согласно которой содержание C1 увеличивается от 70.50 до 71.81 и 82.08 ат. % после первого и второго травления



**Рис. 3.** РФЭС Cl1s пленок ZnO, синтезированных при различном времени УФ-фотоотжига (а, г, ж – высокотемпературный отжиг; б, д, е – УФ-фотоотжиг 90 мин; ж, з, и – УФ-фотоотжиг 150 мин; г, д, е – первый этап травления Ag<sup>+</sup>; ж, з, и – второй).

соответственно. На основании данного факта, а также данных по атомному составу (табл. 1) и аналогичному поведению пика O1s (рис. 2), согласно которому компонента ОII преобладает над ОI, можно сделать вывод, что образец 2 является промежуточным звеном между образцами, полученными в рамках классической технологии и адаптированной золь–гель-технологии. Это в свою очередь позволяет предположить, что процессы структурообразования, протекающие в пленках ZnO, являются не полностью завершенными даже при

УФ-обработке 90 мин. При этом можно прогнозировать, что увеличение температуры низкотемпературного отжига позволит ускорить завершение структурообразования ZnO.

**Механизм структурообразования пленок ZnO в золь–гель-наносистемах под действием УФ-излучения.** На основании обобщенного анализа данных РФЭС можно предположить, что процесс структурообразования пленок ZnO связан с протеканием трех основных процессов:

**Таблица 4.** Параметры Cl1s для образцов с различным временем воздействия УФ-облучения согласно данным РФЭС

Время УФ-облучения, мин	$E_{св}$ , эВ/С, ат. %					
	0		1		2	
	CI	СИ	CI	СИ	CI	СИ
0	285.28/90.44	288.99/9.56	285.08/82.03	289.26/17.97	285.08/74.74	289.07/25.26
90	285.21/70.50	288.71/29.50	285.39/71.81	289.12/28.19	284.85/82.08	288.84/17.92
150	284.5/81.98	288.41/18.02	285.35/78.46	289.03/21.54	284.77/74.31	288.02/25.69

Примечание. 0, 1, 2 – см. табл. 1.

1) под действием высокоэнергетических фотонов происходят фотохимический раскол алкоксигрупп, а также активация атомов металла и кислорода для облегчения формирования сетей Zn—O—Zn;

2) взаимодействие УФ-излучения с кислородом воздушной среды приводит к образованию молекул озона, который в свою очередь взаимодействует с оксидом цинка, обогащая его поверхность адсорбированным кислородом по типу твердого раствора вычитания;

3) протекает окисление органических остатков пленкообразующего золя за счет взаимодействия как с кислородом, так и с существенно более реакционноспособным озоном.

Первый и третий из указанных процессов играют положительную роль с точки зрения формирования пленок ZnO, пригодных для целей гибкой электроники, в то время как второй процесс является негативным. Его следствием являются существенная нестехиометричность поверхности оксида цинка, а также накопление углерода в объеме пленки из-за того, что адсорбированный кислород препятствует полной десорбции органических компонентов золь—гель-наносистемы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием РФЭС проанализированы особенности структурообразования оксида цинка в золь—гель-наносистемах под действием УФ-излучения. На основании обзорной спектроскопии основных уровней установлена зависимость атомарных содержаний Zn, O и C от времени воздействия УФ-излучения. Проанализированы особенности основных уровней O1s и C1s до и после двухэтапной очистки поверхности ионами Ag<sup>+</sup>.

Наблюдаемое разложение характеристических пиков на низко- и высокоэнергетические компоненты O1 (530.5 эВ), O1P (532.0 эВ) и C1 (285.0 эВ), C1P (289.0 эВ), а также изменение их долей позволяют сделать вывод о дополнительном механизме структурообразования оксида цинка. Конечным результатом протекания фотоактивационных процессов в рассматриваемой золь—гель-наносистеме является достройка и обогащение поверхности ZnO кислородом с энергией связи 532.0 эВ по типу твердого раствора вычитания.

В целом полученные результаты могут представлять интерес при управляемом синтезе наноматериалов на основе широкозонных оксидов металлов для целей гибкой электроники.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных

школ Российской Федерации (проекты МД-172.2021.4, СП-3720.2021.1, МК-3541.2021.1.2).

Диагностика атомного состава ZnO выполнена при поддержке гранта РФФИ (20-03-00026).

В работе использовано оборудование ресурсного центра “Физические методы исследования поверхности” Научного парка СПбГУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu K.J., Yan Z., Han M., Rogers J.A. Inorganic Semiconducting Materials for Flexible and Stretchable Electronics // NPJ Flexible Electron. 2017. V. 1. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41528-017-0003-z>
2. Park S., Park H., Seong S., Chung Y. Multilayer Substrate to Use Brittle Materials in Flexible Electronics // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2647964>
3. Thejaswini H.C., Agasanapura B., Hopwood J. Deposition and Characterization of ZnO Films Using Microplasma at Atmospheric Pressure // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.048>
4. Son D.I., Kwon B.W., Park D.H., Seo W.S., Yi Y., Angadi B., Lee C.L., Choi W.K. Emissive ZnO—Graphene Quantum Dots for White-Light-Emitting Diodes // Nat. Nanotech. 2012. V. 7. № 7. P. 465. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.71>
5. Dimitrov D.T., Nikolaev N.K., Papazova K.I., Krasteva L.K., Pronin I.A., Averin I.A., Bojinova A.S., Georgieva A.Ts., Yakushova N.D., Peshkova T.V., Karmanov A.A., Kaneva N.V., Moshnikov V.A. Investigation of the Electrical and Ethanol-Vapour Sensing Properties of the Junctions Based on ZnO Nanostructured Thin Film Doped with Copper // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 392. P. 95–108. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.049>
6. Tekin D., Tekin T., Kiziltas H. Photocatalytic Degradation Kinetics of Orange G Dye Over ZnO and Ag/ZnO Thin Film Catalysts // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54142-w>
7. Buonsanti R., Llordes A., Aloni S., Helms B.A., Milliron D.J. Tunable Infrared Absorption and Visible Transparency of Colloidal Aluminum-Doped Zinc Oxide Nanocrystals // Nano Lett. 2011. V. 11. № 11. P. 4706–4710. <https://doi.org/10.1021/nl203030f>
8. Lee S.M., Kwon J.H., Kwon S., Choi K.C. A Review of Flexible OLEDs toward Highly Durable Unusual Displays // IEEE Trans. Electron. Devices. 2017. V. 64. № 5. P. 1922–1931. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2647964>
9. Pronin I.A., Averin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Directional Self-Assembly of Zinc Oxide Micro- and Nanowires // Tech. Phys. Lett. 2019. T. 45. № 6. P. 628–631. <https://doi.org/10.1134/S1063785019060282>
10. Znaidi L. Sol-gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review // Mater. Sci. Eng., B. 2010. V. 174. № 1–3. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.001>
11. Averin I.A., Pronin I.A., Yakushova N.D., Karmanov A.A., Alimova E.A., Igoshina S.E., Moshnikov V.A., Terukov E.I.

- Sol-Gel Technology Adaptation of Nanostructured Zinc Oxide for Flexible Electronics // *Tech. Phys.* 2019. V. 64. № 12. P. 1821–1826.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784219120028>
12. *Han W., Kim J., Park H.H.* Control of Electrical Conductivity of Highly Stacked Zinc Oxide Nanocrystals by Ultraviolet Treatment // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-42102-3>
13. *Pronin I.A., Yakushova N.D., Averin I.A., Karmanov A.A., Moshnikov V.A., Dimitrov D.Ts.* Development of a Physical Model of Thermovoltaic Effects in the Thin Films of Zinc Oxide Doped with Transition Metals // *Coatings.* 2018. V. 8. № 12. P. 433.  
<https://doi.org/10.3390/coatings8120433>
14. *Komolov A., Schaumburg K., Møller P.J., Monakhov V.* Characterization of Conducting Molecular Films on Silicon: Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and Surface Photovoltage // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 142. № 1–4. P. 591–597.  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00924-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00924-6)
15. *Li L., Fang L., Zhou X.J., Liu Z.Y., Zhao L., Jiang S.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Study and Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO Thin Films // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2009. V. 173. № 1. P. 7–11.  
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.03.001>
16. *Pronin I.A., Averin I.A., Karmanov A.A., Yakushova N.D., Komolov A.S., Lazneva E.F., Sychev M.M., Moshnikov V.A., Korotcenkov G.* Control over the Surface Properties of Zinc Oxide Powders via Combining Mechanical, Electron Beam, and Thermal Processing // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 11. P. 1924.  
<https://doi.org/10.3390/nano12111924>
17. *Pronin I.A., Yakushova N.D., Sychev M.M., Komolov A.S., Myakin S.V., Karmanov A.A., Averin I.A., Moshnikov V.A.* Evolution of Acid–Base Properties of the Surface of Zinc Oxide Powders Obtained by the Method of Grinding in an Attritor // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 5. P. 464–473.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659618050140>
18. *Brinzari V., Cho B.K., Korotcenkov G.* Carbon 1s Photoemission Line Analysis of C-based Adsorbate on (111) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface: The Influence of Reducing and Oxidizing Conditions // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 390. P. 897–902.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.142>
19. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б., Панина Ю.А., Барамыгин А.В., Зашихин Г.Д., Пшеничнюк С.А.* Структура вакантных электронных состояний поверхности окисленного германия при осаждении пленок перилена-тетракарбонного диангидрида // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 2. С. 367–371.
20. *Kumar B.G., Singh R.P., Nakamura T.* Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation // *J. Compos. Mater.* 2002. V. 36. № 24. P. 2713–2733.  
<https://doi.org/10.1177/002199802761675>

УДК 544.77.022.524+544.015.2+54.057

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСВИТКОВ ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА МАГНИЯ И ИХ ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ

© 2022 г. Т. П. Масленникова<sup>1, 2, \*</sup>, Э. Н. Гатина<sup>1</sup>, М. Е. Котова<sup>1, 2</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup>, Р. Ш. Абиев<sup>1, 3</sup>, В. В. Гусаров<sup>1, 4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова, ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>4</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: tpmas@bk.ru

Поступила в редакцию 21.04.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

В работе рассмотрено влияние размерных параметров наночастиц гидроксида магния, полученных различными способами, на образование гидросиликатных наносвитков состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях, их геометрические характеристики и термическое поведение. Установлено, что вне зависимости от продолжительности гидротермальной обработки и способа получения гидроксида магния формируются наносвитки гидросиликата магния со структурой хризотила. Вместе с тем, характер распределения наносвитков по длине и, особенно, по диаметру зависит от способа получения гидроксида магния. Обнаружено, что для образцов гидросиликатов, синтезированных из  $Mg(OH)_2$ , полученного при смешении реагентов в микрореакторах со свободно сталкивающимися струями, экзотермический максимум трансформации гидросиликата магния в силикат магния со структурой форстерита приходится на температуру  $817^\circ\text{C}$ , а для образцов, полученных из гидроксида магния, синтезированного методом обратного осаждения, он сдвигается в более высокотемпературную область (до  $825^\circ\text{C}$ ).

**Ключевые слова:** гидротермальный синтез, хризотил, наносвитки, кристаллиты

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110112

### ВВЕДЕНИЕ

Оксидные нанотрубки представляют интерес в плане возможности их использования в виде дисперсных и компактных материалов, а также компонентов нанокомпозитов с широким спектром областей применения [1–14]. Особо следует отметить комплекс работ, в которых гидросиликатные нанотрубки использовались в качестве контейнеров для формирования квазиодномерных наноструктур с повышенной по сравнению с объемными материалами температурой перехода в сверхпроводящее состояние [9].

Благодаря уникальной нанотубулярной морфологии нанотрубки исследуются не только как перспективные материалы, но и как модельные

объекты для изучения особенностей свойств и поведения вещества в условиях наноразмерных ограничений с квазиодномерной структурой [15–22].

Гидросиликатные наносвитки по разнообразию химического состава и структуры занимают значительное место среди множества нанотубулярных структур [23–45]. Особое их положение в ряду нанотубулярных объектов связано также с тем, что это первые теоретически предсказанные в начале прошлого века [46] и экспериментально обнаруженные нанотрубки [47–49]. Морфологической особенностью гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила и галлуазита, отражающейся на механизме их формирования [27], является то, что они представляют собой свитки кристаллов [23–32, 50–53], причем состав этих кри-

сталлических свитков может меняться от внутренних слоев по отношению к центральной оси свитка к периферии [54–56], а также, по-видимому, и по длине образующей, если наносвитки имеют коническую форму [57].

Большое влияние на свойства гидросиликатных наносвитков оказывают не только их состав и структура, но и размерные параметры, зависящие в большой степени от условий синтеза [52, 58–61]. Несмотря на большое число работ, посвященных влиянию процессов формирования гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила на их морфологию и размерные характеристики [23, 26, 32, 52, 54, 58, 59], многие вопросы, связанные с возможностью управления процессом синтеза с целью получения гидросиликатных наносвитков с заданной структурой, морфологией, размерами и, следовательно, свойствами, остаются нерешенными. Так, при наличии в литературе информации по влиянию фазового состава реагентов на формирование гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила [11, 32, 52, 54] практически отсутствуют работы, в которых рассмотрены вопросы влияния дисперсного состава реагентов на процесс синтеза, морфологию, размерные параметры и свойства наносвитков. В частности, на сегодняшний момент практически нет данных о влиянии размерных параметров исходных компонентов для синтеза наносвитков на их размерные характеристики и особенности термического поведения.

Целью данной работы является изучение влияния размерных параметров наночастиц гидроксида магния на формирование гидросиликатных наносвитков состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях, их геометрические характеристики и термическое поведение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки гидроксида магния получали методом обратного осаждением и с применением микрореакторов со сталкивающимися струями (МРСС). В обоих случаях сначала был приготовлен водный раствор хлорида магния из кристаллогидрата  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (“ч.д.а.”) и осаждающий раствор  $NaOH$  (“ч.д.а.”). Гидроксид натрия был взят с 5%-ным избытком для достижения полного осаждения продукта реакции. Седиментацию гидроксида магния методом обратного осаждения проводили в химическом стакане объемом  $500\text{ см}^3$ . В перемешивающийся с помощью магнитной мешалки раствор  $NaOH$  по каплям добавляли раствор хлорида магния. Реакционную смесь оставляли перемешиваться в течение 1 ч. Смешение реагентов в МРСС проводили по методике, описанной в [62, 63]. Растворы гидроксида натрия и хлорида магния подавали с помощью перистальтического насоса в реактор струями со средней скоростью

12.4 м/с. Осадки гидроксида магния, полученные обоими способами, промывали дистиллированной водой и многократно проводили декантирование, чтобы в результате качественная реакция на ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  была отрицательной. Осадки высушивались при  $100^\circ\text{C}$ , затем полученные образцы подвергались измельчению. Далее определяли химический и дисперсный составы сухих порошков гидроксида магния.

Гидросиликаты магния со структурой хризотила синтезировали в гидротермальных условиях из свежеприготовленного  $Mg(OH)_2$ , полученного разными методами, и  $SiO_2 \cdot nH_2O$  (силикагель КСМГ, ГОСТ 3956-76,  $n = 0.73$ ), взятых в мольном соотношении  $MgO : SiO_2 = 3 : 2$ . Гидротермальная обработка реагентов проводилась при температуре  $350^\circ\text{C}$  и давлении 70 МПа в течение 4 и 24 ч. В качестве гидротермальной среды был использован 0.25 М раствор  $NaOH$ . В дальнейшем для полученных образцов используются следующие обозначения: **Mg(OH)<sub>2</sub>-O** – образец гидроксида магния, полученный методом обратного осаждения; **Mg(OH)<sub>2</sub>-M** – образец гидроксида магния, полученный в МРСС; **O-4**, **O-24** – образцы гидросиликата магния, синтезированного из  $SiO_2 \cdot nH_2O$  и  $Mg(OH)_2$ , полученного методом обратного осаждения, путем гидротермальной обработки реагентов в течение 4 и 24 ч, соответственно; **M-4**, **M-24** – образцы гидросиликата магния, синтезированного с использованием  $Mg(OH)_2$ , полученного в МРСС, путем гидротермальной обработки реагентов в течение 4 и 24 ч.

Фазовое состояние, параметры кристаллической структуры и размер кристаллитов образцов определяли по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии. Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (НПО “Буревестник”) в режиме на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ , никелевый  $\beta$ -фильтр). Обработку полученных данных и идентификацию пиков проводили с использованием пакета программ DFWin и базы данных ICDD PDF-2.

Форму и размеры наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 2100-F с ускоряющим напряжением Ууск до 200 кВ с приставкой Oxford Instruments INCA для энергодисперсионного микроанализа.

Комплексный термический анализ проводили на анализаторе STA 429 CD NETZSCH с использованием платино-родиевого держателя образцов типа TG+DSC в интервале температур от 50 до  $1000^\circ\text{C}$  при нагревании со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , в потоке воздуха  $50\text{ см}^3/\text{мин}$ . При анализе регистрировали изменения массы с точностью  $\pm 0.005\text{ мг}$

(кривые термогравиметрии (ТГ) в % от исходной массы) и изменения энтальпии образца (кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)). Образцы для термического анализа были приготовлены в виде спрессованных таблеток массой около 20 мг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа (РФА), вне зависимости от предыстории получения гидроксида магния в результате гидротермальной обработки в течение 4 и 24 ч при температуре 350°C и давлении 70 МПа формируются гидросиликаты со структурой хризотила (рис. 1).

Таким образом, можно утверждать, что достаточно даже 4-часовой гидротермальной обработки для получения практически однофазных образцов гидросиликата магния при использовании в качестве реагентов нанокристаллического гидроксида магния и силикагеля  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Это отличает полученные результаты от данных, приведенных в [23, 32], которые показывают что при использовании в качестве реагентов макрокристаллических образцов  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  требуются более высокие температуры и/или продолжительности гидротермальной обработки. Следовательно, на образование однофазного гидросиликата магния со структурой хризотила в рассмотренных условиях в большей степени влияют фазовое состояние и степень дисперсности реагентов, чем морфология и строение наночастиц исходного гидроксида магния, полученного разными методами.

Следует отметить, что в средних значениях ширины ( $H$ ) и толщины ( $h$ ) пластинчатых наночастиц гидроксида магния, полученных методом обратного осаждения ( $H_O, h_O$ ) и в МРСС ( $H_M, h_M$ ), значительных различий не наблюдается (табл. 1), что хорошо коррелирует с данными о размерных параметрах наночастиц  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , синтезированных

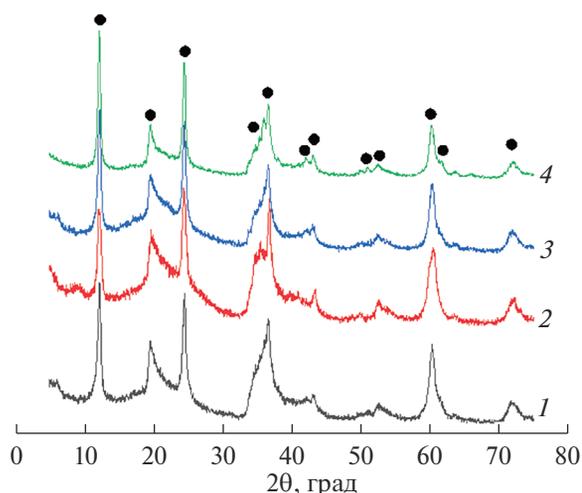


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов гидросиликатов после гидротермальной обработки: 1 – О-4, 2 – О-24, 3 – М-4, 4 – М-24 (кружками обозначены рефлексы фазы  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила, PDF-2 # 43-662).

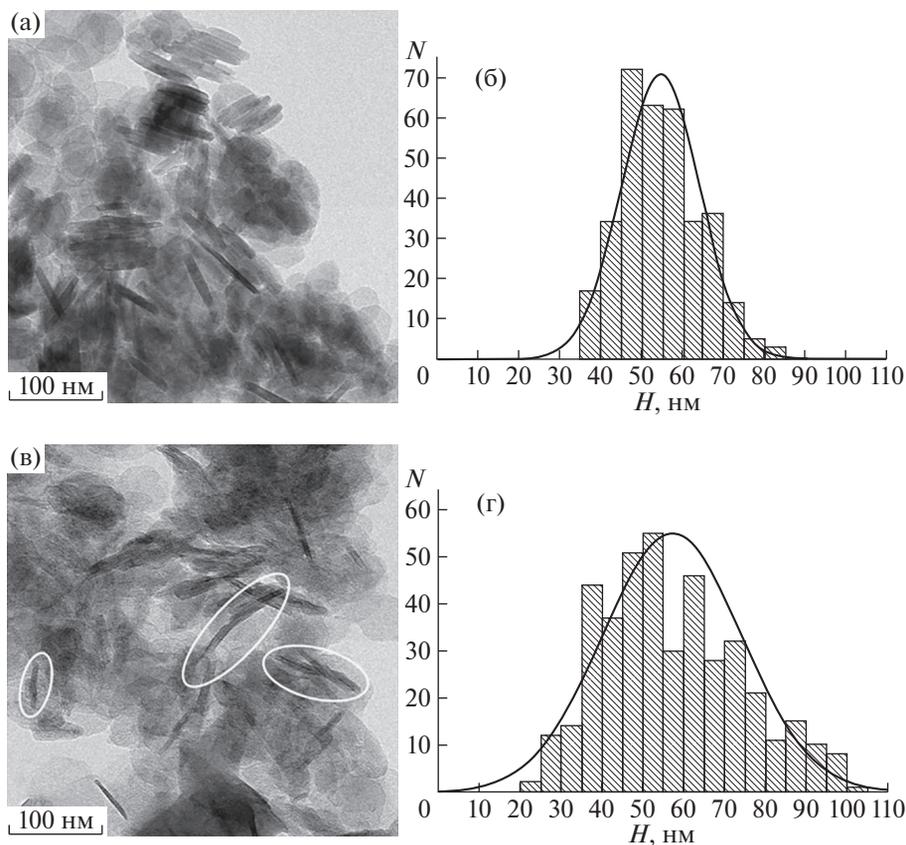
ных в работе [63] в аналогичных условиях. Вместе с тем, как показано в [63], если наночастицы гидроксида магния, полученные методом обратного осаждения, можно рассматривать как монокристаллические, то наночастицы, образовавшиеся в МРСС, представлены пластинами толщиной в один кристаллит, а по ширине состоят из нескольких разориентированных друг относительно друга кристаллитов. Подтверждением такого строения наночастиц, полученных в МРСС, может быть наличие пластин изогнутой формы (рис. 2). С этим же фактом, по-видимому, связано и более широкое распределение данных частиц по  $H$  (рис. 2).

Наносвитки гидросиликата магния, синтезированные из наночастиц гидроксида магния, заметно различаются по своим морфологическим характеристикам и размерным параметрам (рис. 3)

Таблица 1. Морфологические параметры нанопластин гидроксида магния и наносвитков гидросиликата магния

Образец	Геометрические параметры		
	ширина ( $H$ ), нм	толщина ( $h$ ), нм	аспектное отношение ( $H/h$ )
Пластина			
$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-O}$	$54 \pm 9$	$8 \pm 2$	6.3–7.5
$\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-M}$	$57 \pm 16$	$6 \pm 2$	9.13–10.25
Наносвиток	длина ( $L$ ), нм	диаметр ( $D$ ), нм	аспектное отношение ( $D/L$ )
О-4	100–2000 (350)	$28 \pm 16$	0.03–0.13
О-24	100–2000 (620)	$26 \pm 4$	0.04–0.05
М-4	100–1000 (400)	$36 \pm 16$	0.05–0.13
М-24	120–1400 (450)	$42 \pm 18$	0.05–0.13

Примечание. В скобках указана средняя длина для максимального количества наночастиц.



**Рис. 2.** ПЭМ-изображения (а, в) и гистограммы распределения частиц по ширине ( $H$ ) (б, г) образцов  $Mg(OH)_2$ , полученных методом обратного осаждения (а, б), в МРСС (в, г).

независимо от продолжительности гидротермальной обработки.

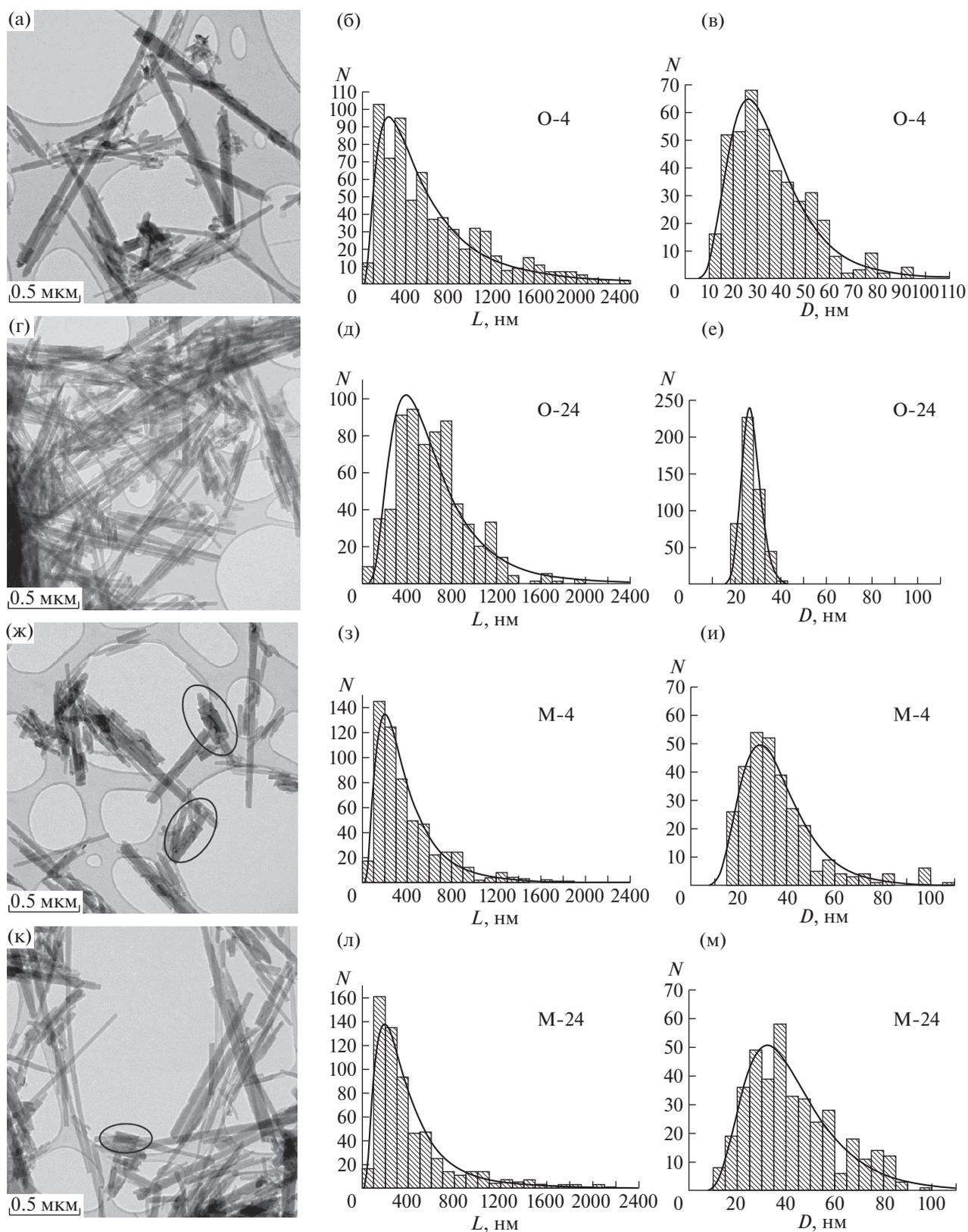
Прежде всего, следует отметить, что практически во всех образцах, за исключением О-24, наблюдается некоторое количество нанотрубок типа “муфта” (рис. 3). Особенно много таких нанотрубок с “дефектной” (нецилиндрической) морфологией в образце М-4.

Значительные различия между гидросиликатными наносвитками, полученными из гидроксида магния с разной предысторией, наблюдаются и по характеру распределения длины ( $L$ ) и наружного диаметра ( $D$ ) по размерам (рис. 3). При этом если распределение по размерам нанотрубок образцов М-4 и М-24 практически не меняется, т.е. продолжительность гидротермальной обработки слабо сказывается на этих параметрах, то в образцах О-4 и О-24 наблюдаются существенные различия (табл. 1). После 4-часовой гидротермальной обработки прекурсоров, содержащих гидроксид магния, полученный методом обратного осаждения, наблюдаются широкие распределения по длине и внешнему диаметру с максимумами на кривых распределения при  $L_{max} \approx 200$  нм и  $D_{max} \approx 30$  нм (рис. 3, О-4), напоминающие соот-

ветствующие распределения по размеру нанотрубок образцов М-4 и М-24 (рис. 3). Но после 24-часовой обработки характер распределения по размерам кардинально меняется. Распределение нанотрубок по длине и, особенно, по диаметру становится более узким. Причем среднее значение диаметра после более продолжительной термообработки становится меньше:  $D(O-24) = 26 \pm 4$  нм <  $D(O-4) = 28 \pm 16$  нм. Максимум распределения нанотрубок по длине при этом размывается и смещается в область больших значений:  $L_{max}(O-4) \rightarrow L(O-24) \approx 300-800$  нм.

Отметим, что возможность уменьшения в определенных пределах среднего внешнего диаметра ансамбля гидросиликатных наносвитков вследствие перекристаллизационных изменений была теоретически предсказана в [64, 65]. В дальнейшем подобные эффекты экспериментально наблюдались в [58]. Обнаруженные в данной работе изменения в распределении наносвитков по длине согласуются с выводами энергетической модели формирования наносвитков [66, 67].

Следует отметить требующее анализа отсутствие таких закономерностей в изменениях распределений наносвитков по длине и диаметру у



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения (а, г, ж, к) и гистограммы распределения частиц по длине ( $L$ ) (б, д, з, л) и диаметру ( $D$ ) (в, е, и, м) образцов гидросиликатных нановитков, полученных из различных прекурсоров (на микрофотографиях выделено изображение “муфт”).

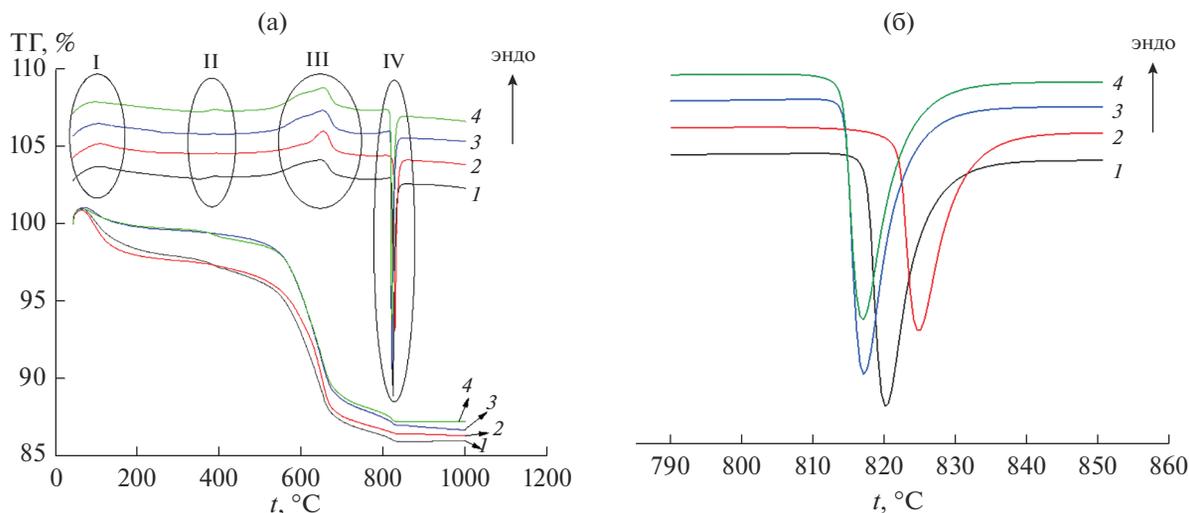


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК образцов гидросиликатов, полученных из гидроксидов с различной предысторией: 1 – О-4, 2 – О-24, 3 – М-4, 4 – М-24.

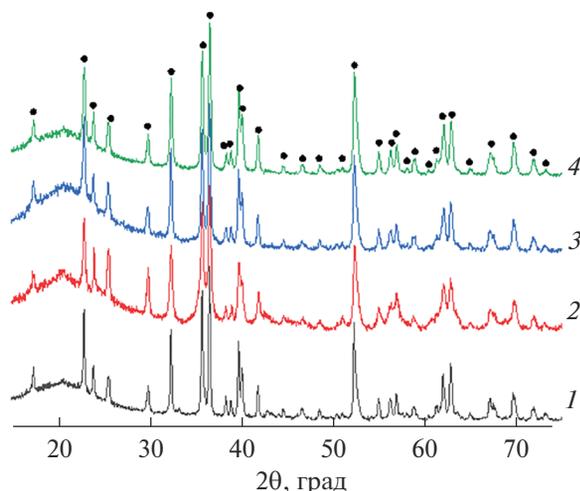
образцов М-4 и М-24. Особенностью этих наносвитков является их образование из поликристаллических наночастиц гидроксида магния (рис. 2в). По-видимому, вследствие скручивания поликристаллических наноластин гидроксида магния, происходящего при осаждении SiO<sub>2</sub> из гидротермального флюида на их поверхность с образованием бислоя с внутренним напряжением [27], формируются “дефектные” по своей морфологии наносвитки. В частности, такая дефектность проявляется в образовании нанотрубок с морфологией типа “муфта” (рис. 3). Особенно большое количество “муфт” наблюдается в образце М-4 с небольшой продолжительностью гидротермальной обработки. В образце М-24 доля “дефектных” наносвитков значительно меньше. По-видимому, в образцах М-4, М-24 изменения при гидротермальной обработке определяются в основном процессом перекристаллизации “дефектных” наносвитков, а не переносом вещества между цилиндрическими свитками разных размеров. Такой характер перекристаллизационного процесса и приводит к тому, что наблюдаются очень

слабые изменения в распределениях нанотрубок по длине и диаметру с увеличением продолжительности гидротермальной обработки (рис. 3, М-4, М-24).

Исследование термического поведения нанотубулярного гидросиликата магния, полученного в разных условиях, показало, что температурные интервалы эффектов и потери массы для всех образцов находятся в одних и тех же диапазонах значений (рис. 4, табл. 2). Для кривых ДСК образцов гидросиликатов характерно наличие трех эндотермических максимумов (рис. 4а). Первый эндотермический эффект ( $t = 80–150^{\circ}\text{C}$ ) связан с удалением сорбированной на поверхности гидросиликатов воды; второй (небольшой) эндотермический эффект ( $t = 350–410^{\circ}\text{C}$ ) – связан с удалением сорбированной воды из каналов трубок и межслоевых пространств в слоистой структуре гидросиликата; третий ( $t = 480–680^{\circ}\text{C}$ ) – с удалением конституционной воды из гидросиликата [68, 69]. При  $t = 790–840^{\circ}\text{C}$  зафиксирован экзотермический эффект, связанный с образованием ортосиликата магния со структурой форстерита (рис. 5). На рис. 4б в уве-

Таблица 2. Результаты ДСК/ТГ образцов гидросиликатных наносвитков

Образец	$t, ^{\circ}\text{C}$ I (эндо)			$t, ^{\circ}\text{C}$ II (эндо)			$t, ^{\circ}\text{C}$ III (эндо)			$t, ^{\circ}\text{C}$ IV (экзо)		
	интервал	max	потеря массы, %	интервал	max	потеря массы, %	интервал	max	потеря массы, %	интервал	max	потеря массы, %
О-4	80–150	105	1.2	350–410	387	1.8	480–680	641	9.5	790–840	820	2.52
О-24		106	1.7		390	1.1		650	9.3		825	2.4
М-4		102	0.01		382	0.7		648	10.2		817	3.42
М-24		100	0.01		387	0.83		651	9.77		817	2.99



**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы образцов после обжига при 1000°C: 1 – О-4, 2 – О-24, 3 – М-4, 4 – М-24 (кружками обозначены рефлексы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  со структурой форстерита, PDF-2 # 21-1260).

личном масштабе представлены пики экзотермического эффекта, по которым можно зафиксировать температуры эффектов, связанных с образованием  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , для разных образцов. Установлено, что для образцов М-4 и М-24 экзотермический максимум приходится на температуру 817°C, в то время как для образцов О-4 и О-24 он сдвигается в более высокотемпературную область – 820 и 825°C соответственно. На протяжении всей термообработки образцы гидросиликатов теряют от 13.66 до 15.53 мас. % воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что предыстория нанопластин гидроксида магния, определяющая его строение и размерные параметры, может существенным образом отразиться на распределении по размерам полученных из  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  наносвитков  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и их морфологии.

Прежде всего при формировании поликристаллических нанопластин  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , в отличие от монокристаллических, увеличивается доля “дефектных” наносвитков (“муфт”)  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , синтезированных из них.

Морфологические особенности наносвитков в свою очередь сказываются на их термической устойчивости. Увеличение доли наносвитков с “дефектной” морфологией (“муфт”) понижает их термическую устойчивость на 5–15°C.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

Изображения ПЭМ получены Д.А. Кириленко (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018)”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Métraux C., Grobéty B., Ulmer P. Filling of Chrysotile Nanotubes with Metals // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. № 5. P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0167>
2. Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu., Naberezhnov A., Simkin V., Smirnov O., Sotnikov A., Tovar M., Vakhrushev S. Neutron Diffraction Study of  $\text{NaNO}_2$  Ferroelectric Nanowires // *Physica B.* 2004. V. 350. 1-3S. P. 1119–1121. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.03.304>
3. Гофман И.В., Светличный В.М., Юдин В.Е., Добродумов А.В., Диденко А.Л., Абалов И.В., Корыткова Э.Н., Егоров А.И., Гусаров В.В. Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 7. С. 1075–1080.
4. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В. Нанокompозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии // *Журн. прикл. химии.* 2007. Т. 80. № 12. С. 2064–2070.
5. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К.А., Крушинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // *Журн. общ. химии.* 2010. Т. 80. № 6. С. 966–972.
6. Cheng L., Zhai L., Liao W., Huang X., Niu B., Yu Sh. An Investigation on the Behaviors of Thorium(IV) Adsorption onto Chrysotile Nanotubes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 3. P. 1236–1242. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.014>
7. Bavykin D.V., Walsh F.C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. № 8. P. 977–997. <https://doi.org/10.1002/ejic.200801122>
8. Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П. Сорбционные свойства синтетических гидро- и алюмосиликатов со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией по отношению к ионам свинца (II) и парам воды // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 2. С. 323–330.
9. Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А. Влияние ограниченной геометрии на сверхпроводящие свойства легкоплавких металлов (Обзор) // *Физика низких температур.* 2016. Т. 42. № 11. С. 1311–1327.

10. *Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu.* Charge Pumping in Nanotube Filled with Electrolyte // *Chin. J. Phys.* 2018. V. 56. № 5. P. 2531–2537. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.06.004>
11. *López-Salinas E., Toledo-Antonio J.A., Manríquez M.E., Sánchez-Cantú M., Cruz Ramos I., Hernández-Cortez J.G.* Synthesis and Catalytic Activity of Chrysotile-type Magnesium Silicate Nanotubes Using Various Silicate Sources // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 274. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.041>
12. *Yang Y., Liang Q., Li J., Zhuang Y., He Y., Bai B., Wang X.* Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> Multi-Walled Nanotubes with Tunable Magnetic Properties and Their Application as Anode Materials for Lithium Batteries // *Nano Res.* 2011. V. 4. P. 882–890. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0144-7>
13. *Bian Z., Li Z., Ashok J., Kawi S.* A Highly Active and Stable Ni–Mg Phyllosilicate Nanotubular Catalyst for Ultrahigh Temperature Water-Gas Shift Reaction // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 16324–16326. <https://doi.org/10.1039/C5CC05226B>
14. *Khrapova E.K., Ugolkov V.L., Straumal E.A., Lermontov S.A., Lebedev V.A., Kozlov D.A., Krasilin A.A.* Thermal Behavior of Mg–Ni–Phyllosilicate Nanoscrolls and Performance of the Resulting Composites in Hexene-1 and Acetone Hydrogenation // *ChemNanoMat.* 2020. V. 7. № 3. P. 257–269. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000573>
15. *Chivilikhin S.A., Gusarov V.V., Popov I.Yu., Svitenkov A.I.* Model of Fluid Flow in a Nano-Channel // *Rus. J. Math. Phys.* 2008. V. 15. № 3. P. 409–411.
16. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В.* Взаимодействие нанотрубок Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с гидроксидом калия // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81. Вып. 3. С. 389–392.
17. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.* Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> // *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36. № 3. С. 427–435.
18. *Vakhrushev S.B., Ivanov A., Kumzerov Yu.A., Naberezhnov A.A., Petrov A.A., Semkin V.N., Fokin A.V.* Investigation of Longitudinal Vibrations of –O–H Groups in Chrysotile Asbestos by Neutron Scattering and Polarized Infrared Spectroscopy // *Phys. Solid State.* 2011. V. 53. № 2. P. 416–420. <https://doi.org/10.1134/S1063783411020338>
19. *Кряжева К.С., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Уголков В.Л.* Взаимодействие нанотрубок хризотила с водно-спиртовыми растворами при различных температурно-временных параметрах // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 1. С. 149–160.
20. *Chivilikhin S.A., Popov I.Yu., Aryslanova E.M., Vavulin D.N., Gusarov V.V.* Liquid Flow in Nanotubes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 345. P. 012036
21. *Rodygina O.A., Chivilikhin S.A., Popov I.Yu., Gusarov V.V.* Crystallite Model for Flow in Nanotube Caused by Wall Soliton // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2014. V. 5. № 3. P. 400–404.
22. *Belotitskii V.I., Fokin A.V., Kumzerov Y.A., Sysoeva A.A.* Optical Properties of Nanowires Synthesized in Regular Nanochannels of Porous Matrices // *Opt. Quant. Electron.* 2020. V. 52. Article number: 218. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-2215-z>
23. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Формирование нанотрубок состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
24. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Синтез нанотрубчатых Ni- и Ni–Mg-гидросиликатов в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31. № 6. С. 849–855.
25. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>–Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при повышенных температурах и давлениях // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41. № 7. С. 849–855.
26. *Jancar B., Suvorov D.* The Influence of Hydrothermal-Reaction Parameters on the Formation of Chrysotile Nanotubes // *Nanotechnology.* 2006. V. 17. № 1. P. 25–29. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/005>
27. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В.* Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // *Докл. Академии наук.* 2007. Т. 412. № 2. С. 201–203.
28. *Piperno S., Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Popovitz-Biro R., Wagner H.D., Tenne R., Foresti E., Lesci I.G., Roveri N.* Characterization of Geoinspired and Synthetic Chrysotile Nanotubes by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. № 16. P. 3332–3338. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700278>
29. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез нанотрубулярных Mg–Fe – гидросиликатов // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 3. С. 388–394.
30. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез нанотрубулярных Co–Mg-гидросиликатов со структурой хризотила // *Журн. общ. химии.* 2007. Т. 77. № 10. С. 1600–1607.
31. *Огородова Л.П., Киселева И.А., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Гусаров В.В.* Синтез и термохимическое исследование нанотрубок состава (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 1. С. 49–53.
32. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н.* Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg,Fe,Co,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> // *Физика и химия стекла.* 2010. Т. 36. № 1. С. 69.
33. *Красилин А.А., Супрун А.М., Гусаров В.В.* Влияние соотношения компонентов в соединении (Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> на формирование нанотрубулярных и пластинчатых частиц // *Журн. прикл. химии.* 2013. Т. 86. № 11. С. 1681–1685.
34. *Красилин А.А., Супрун А.М., Неведомский В.Н., Гусаров В.В.* Формирование конических наносвитков (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> // *Докл. Академии наук.* 2015. Т. 460. № 5. С. 558–560.
35. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B.F.* Highly Porous Uranyl

- Selenate Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 4. P. 1072–1073.  
<https://doi.org/10.1021/ja0436289>
36. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.* Nanoscale Tubules in Uranyl Selenates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 7. P. 1134–1136.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200462356>
37. *Krivovichev S.V., Kahlenberg V.* Synthesis and Crystal Structure of  $Zn_2[(UO_2)_3(SeO_4)_5](H_2O)_{17}$  // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 389. № 1–2. P. 55–60.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.019>
38. *Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Masson C.R., Wada K., Yoshinaga N.* Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure // *Nat. Phys. Sci.* 1972. V. 240. P. 187–189.  
<https://doi.org/10.1038/physci240187a0>
39. *Farmer V.C., Fraser A.R., Tait J.M.* Synthesis of Imogolite: A Tubular Aluminium Silicate Polymer // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977. V. 12. P. 462–463.  
<https://doi.org/10.1039/C39770000462>
40. *Bloise A., Barrese E., Apollaro C.* Hydrothermal Alteration of Ti-doped Forsterite to Chrysotile and Characterization of the Resulting Chrysotile Fibers // *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* 2009. V. 185. P. 297–304.  
<https://doi.org/10.1127/0077-7757/2009/0130>
41. *Масленникова Т.П., Гатина Э.Н.* Гидротермальный синтез Ti-допированных гидросиликатов никеля различной морфологии // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 2. С. 238–243.
42. *Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F.* Properties and Applications of Halloysite Nanotubes: Recent Research Advances and Future Prospects // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112–113. P. 75–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
43. *Везенцев А.И., Нейман С.М., Гудкова Е.А.* Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов // *Строительные материалы.* 2006. Т. 6. С. 104–105.
44. *White R.D., Vavykin D.V., Walsh F.C.* Spontaneous Scrolling of Kaolinite Nanosheets into Halloysite Nanotubes in an Aqueous Suspension in the Presence of  $GeO_2$  // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 8824–8833.  
<https://doi.org/10.1021/jp300068t>
45. *Красилин А.А., Храпова Е.К.* Влияние условий гидротермальной обработки на формирование гидрогерманата никеля с пластинчатой морфологией // *Журн. прикл. химии.* 2017. Т. 90. № 1. С. 25–30.
46. *Pauling L.* The Structure of the Chlorites // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1930. V. 16. P. 578–582.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.16.9.578>
47. *Roy D.M., Roy R.* An Experimental Study of the Formation and Properties of Synthetic Serpentine and Related Layer Silicate Minerals // *Am. Mineral.* 1954. V. 39. № 11–12. P. 957–975.
48. *Yada K.* Study of Chrysotile Asbestos by a High Resolution Electron Microscope // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 23. № 5. P. 704–707.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67003524>
49. *Yada K.* Study of Microstructure of Chrysotile Asbestos by High-Resolution Electron Microscopy // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1971. V. 27. № 6. P. 659–664.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739471001402>
50. *Falini G., Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Leoni M., Lesci I.G., Roveri N.* Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals // *Chem. – Eur. J.* 2004. V. 10. № 12. P. 3043–3049.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200305685>
51. *Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriac R., Findling N., Toche F.* Nucleation and Growth of Chrysotile Nanotubes in  $H_2SiO_3/MgCl_2/NaOH$  Medium at 90 to 300°C // *Chem. – Eur. J.* 2013. V. 19. № 17. P. 5417–5424.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201204105>
52. *Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 10. С. 1222–1226.
53. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н.* Гидротермальный синтез нанотрубок состава  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  со структурой галлуазита // *Физика и химия стекла. Письма в журн.* 2012. Т. 38. № 6. С. 890–893. EDN: RDJLJP
54. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P.* Review: Cation Doping Approach for Nanotubular Hydrosilicates Curvature Control and Related Applications // *Crystals.* 2020. V. 10. № 8. P. 654–695.  
<https://doi.org/10.3390/cryst10080654>
55. *Krasilin A.A., Suprun A.M., Ubyivovk E.V., Gusarov V.V.* Morphology vs. Chemical Composition of Single Ni-doped Hydrosilicate Nanoscroll // *Mater. Lett.* 2016. V. 171. P. 68–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.152>
56. *Krasilin A.A., Khrapova E.K., Nomine A., Ghanbaja J., Belmonte T., Gusarov V.V.* Cations Redistribution Along the Spiral of Ni-doped Phyllosilicate Nanoscrolls: Energy Modelling and STEM/EDS Study // *ChemPhysChem.* 2019. V. 20. № 5. P. 719–726.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201801144>
57. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* Redistribution of Mg and Ni Cations in Crystal Lattice of Conical Nanotube with Chrysotile Structure // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2017. V. 8. № 5. P. 620–627.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-5-620-627>
58. *Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2011. Т. 37. № 2. С. 215–228.
59. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 1. С. 99–107.
60. *Корыткова Э.Н., Семьяшкіна М.П., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Альмяшев В.И., Уголков В.Л.* Синтез и рост нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH,F)_4$  в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 3. С. 434–443.
61. *Skuland T., Maslennikova T., Låg M., Gatina E., Serebryakova M., Trulioff A., Kudryavtsev I., Klebnikova N., Kruchinina I., Schwarze P.E., Refsnes M.* Synthetic Hy-

- drosilicate Nanotubes Induce Low Pro-inflammatory and Cytotoxic Responses Compared to Natural Chrysotile in Lung Cell Cultures // *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 2020. V. 126. № 4. P. 374–388.  
<https://doi.org/10.1111/bcpt.13341>
62. *Проскурина О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В.* Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического  $\text{ViFeO}_3$  // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160–167.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X>
63. *Масленникова Т.П., Котова М.Е., Ломакин М.С., Уголков В.Л.* Роль процесса смешения растворов реагентов в формировании морфологических особенностей нанокристаллических частиц гидроксида и оксида магния // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 6. В печати.
64. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Свитенков А.И., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В.* Формирование и эволюция ансамблей наносвитков на основе соединений со слоистой структурой // *Докл. Академии наук.* 2009. Т. 429. № 2. С. 185–186.
65. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В.* Диффузионно-контролируемый рост системы наносвитков // *Изв. вузов. Физика.* 2010. Т. 53. Спец. вып. 3/2: Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях. С. 201–204.
66. *Krasilin A.A., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Comparative Energy Modeling of Multi-Walled  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  and  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  Nanoscrolls Growth // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121 № 22. P. 12495–12502.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03785>
67. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* Energy Model of Radial Growth of a Nanotubular Crystal // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42. № 1. P. 55–58.  
<https://doi.org/10.1134/s1063785016010247>
68. *Roveri N., Falini G., Foresti E., Fracasso G., Lesci I., Sabatino P.* Geoinspired Synthetic Chrysotile Nanotubes // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. № 11. P. 2711–2725.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0359>
69. *Малков А.А., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Штыхова А.М., Гусаров В.В.* Влияние термообработки на структурно-химические превращения нанотрубок на основе гидросиликата  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  // *Журн. прикл. химии.* 2009. Т. 82. № 12. С. 1937–1945.

УДК 546.32.654.42

СИСТЕМА  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ  $600^\circ\text{C}$ © 2022 г. Н. Н. Бушуев<sup>1</sup>, \*, А. Н. Егорова<sup>1</sup>, И. И. Плотко<sup>1</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Методами рентгенофазового и термогравиметрического анализов исследована система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . Установлено существование широкой области твердых растворов в интервале 0–70 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  на основе ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4$  (пр.гр. *Pnma*). Определены параметры элементарных ячеек твердых растворов. Объемы элементарных ячеек  $V$  в указанном концентрационном интервале закономерно увеличиваются от 307.67(6) до 313.54(21) Å<sup>3</sup>. Твердые растворы образуются в результате гетеровалентного замещения двух ионов стронция на ионы калия и лантана и распадаются выше температуры  $950^\circ\text{C}$  с выделением оксидов  $\text{SO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , сульфатов калия и стронция.

**Ключевые слова:** сульфат стронция, сульфаты калия-лантана, рентгенография, термография**DOI:** 10.31857/S0002337X22100050

## ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] установлено существование полугидрата сульфата стронция  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующегося в гексагональной сингонии из водных растворов, с параметрами элементарной ячейки, близкими к параметрам известной гексагональной модификации полугидрата сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Отмечалась неустойчивость модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , время существования которой не превышало 120 мин, затем происходила полная дегидратация с образованием ромбического безводного  $\text{SrSO}_4$ .

В работе [2] отмечалось, что сульфат стронция может использоваться в качестве абсорбента редкоземельных элементов (РЗЭ) в водных растворах при участии калия в результате гетеровалентного замещения  $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ . В результате этого замещения гексагональная модификация  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  приобретает высокую устойчивость и может существовать практически неограниченное время как в водной среде, так и на воздухе. В исследованной в работе [2] системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  обнаружено существование широкой области твердых растворов на основе гексагональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , термическая устойчивость которых ограничена  $250^\circ\text{C}$ .

В работе [3] система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  исследована в температурном интервале  $100\text{--}500^\circ\text{C}$ . Показано, что в процессе нагревания

твердых растворов на основе гексагональной модификации  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  происходит разрушение их структуры с образованием соединений аналогичного состава, но содержащих 0.1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединение состава  $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  обезвоживается до состава  $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  с переходом гексагональной структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в моноклинную  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ . Определены параметры элементарных ячеек  $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ . Область существования соединения  $\text{Sr}_{0.5}\text{K}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{SO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  ограничена узким температурным интервалом  $250\text{--}350^\circ\text{C}$ . Дальнейшее нагревание сопровождается значительной аморфизацией, постепенным обезвоживанием и полной потерей кристаллогидратной воды при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Было установлено, что на фоне аморфной фазы при  $500\text{--}550^\circ\text{C}$  появляется кристаллическая структура хорошо известной безводной ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4$  (пр. гр. *Pnma*).

Структура ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4$  исследована и приведена в [4]. В работах [5–8] отмечена зоструктурность  $\beta\text{-SrSO}_4$  и сульфатов  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SnSO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ . В работе [9] исследована иерархическая структура синтезированного при комнатной температуре сульфата стронция, а эластичность его свойств изучена в работе [10] при повышенном давлении. Отмечено, что частичное гетеровалентное замещение двухзарядных ионов

$\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в структуре  $\text{SrSO}_4$  на трехзарядные ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  приводит к фотолюминесценции [11]. Характер включения РЗЭ в структуру  $\text{SrSO}_4$  представляет определенный научный интерес.

Целью настоящей работы является исследование системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  при температуре 600–1200°C.

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты [2, 3] позволили предположить, что после термической обработки образцов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O--SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при температуре выше 600°C возможно отделение аморфной фазы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  от ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4$  в водных или слабокислых растворах вследствие большого различия их растворимости. С этой целью образцы твердого раствора состава (мол. %)  $33.3\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O} + 66.6\text{SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , полученные по методике [2, 3], подвергли отжигу при температурах 300 и 600°C. После отжига образцы были тщательно перетерты и подвергнуты длительной отмывке в 50-кратном растворе дистиллированной воды. Оставшийся осадок был отфильтрован и исследован на рентгеновском спектрометре EDX-7000 (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan). Сохранение количественного элементного состава образцов до и после водной отмывки свидетельствует о достаточной устойчивости структуры как кристаллогидратных, так и безводных модификаций.

С целью исследования природы включения атомов K и La в структуру ромбической безводной модификации  $\text{SrSO}_4$  образцы системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O--SrSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  были отожжены при температуре выше 550°C [2], а именно при 600–800°C с более длительной выдержкой в течение 100 ч.

Рентгенографический анализ выполнен с использованием камеры-монокроматора G-670 фирмы HUBER ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, шаг измерения  $2\theta = 0.005^\circ$ ) и программного комплекса WinXPow (version 2.20 2006 г.) фирмы STOE. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек не более 0.002 Å.

Камера-монокроматор G-670 осуществляет регистрацию дифракционных линий по методу Гинье на визуализирующую изогнутую пластину (Imaging Plate-Detector: Scintillation Counter) одновременно по всем направлениям  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $90^\circ$ . В качестве монокроматора в камере G-670 используется изогнутый германиевый монокристалл (Curved Germanium 111).

Термогравиметрический анализ проведен на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC

со скоростью нагревания 5°C/мин до температуры 1300°C.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все образцы системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  в концентрационном интервале 0–70 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ , отожженные при температуре 600°C, представляют собой однофазные твердые растворы на основе ромбического  $\beta\text{-SrSO}_4$ . В концентрационной области 70–100 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  образцы, отожженные при 600°C, содержат две фазы: твердый раствор на основе  $\beta\text{-SrSO}_4$  и двойной сульфат  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ .

В табл. 1 приведены рентгенографические данные образца состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 + 66.6$  мол. %  $\text{SrSO}_4$ , параметры элементарной ячейки составили:  $a = 8.4096$  (16) Å,  $b = 5.3720$  (12) Å,  $c = 6.8867$  (12) Å,  $V = 311.11$  (13) Å<sup>3</sup>, пр. гр. *Pnma*. Надежность индентирования, в т. ч. первых 30 линий рентгенограммы, подтверждается критерием Смита–Снайдера  $F(30) = 47.6$  при необходимом критерии  $F(30) > 15$ , среднее отклонение  $2\theta_{\text{экс}} - 2\theta_{\text{рас}}$  составляет 0.021°.

В табл. 2 приведены параметры элементарных ячеек образцов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  различного состава. На рис. 1 приведены зависимости параметров и объема элементарных ячеек от состава образцов.

На рис. 1 прослеживается закономерный рост параметров и объема элементарных ячеек образцов с увеличением содержания иона  $\text{K}^+$  (имеющего больший размер (1.35 Å) по сравнению с ионом замещаемого  $\text{Sr}^{2+}$  (1.20 Å) [12]). Все образцы твердого раствора разлагаются при температуре 950–960°C, соответствующей разложению  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ , с выделением газообразного  $\text{SO}_3$  и образованием  $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 приведены результаты термического анализа при нагревании двойного сульфата  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ . Эндотермический эффект при температуре 404°C соответствует либо возможному полиморфному превращению, либо потере остаточного количества кристаллогидратной воды структурой  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Второй эндотермический эффект при температуре 950–960°C соответствует, как уже отмечалось, разложению  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  и образованию  $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$ . Третий эндотермический эффект при температуре 1050–1060°C соответствует разложению  $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$  с дальнейшим выделением оксидов  $\text{SO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и сульфата  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

На кривых нагревания всех твердых растворов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  присутствуют три эндотермических эффекта. При температуре 950°C происходит разложение  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ . При температуре 1050°C наблюдается разложение  $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$ . При температуре 1230°C протекает полиморфное превращение ромбической модификации  $\text{SrSO}_4$  в

**Таблица 1.** Рентгенографические характеристики образца состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  + 66.6 мол. %  $\text{SrSO}_4$ 

$d, \text{Å}$	$2\theta_{\text{расч}}$	$\Delta(2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{расч}})$	$I, \%$	$hkl$
4.236	20.962	0.0104	9.79	0 1 1
4.199	21.123	0.0366	3.55	2 0 0
3.784	23.506	0.0055	29.50	1 1 1
3.587	24.802	0.0166	1.18	2 0 1
3.443	25.864	0.0077	24.55	0 0 2
3.311	26.916	0.0071	82.63	2 1 0
3.186	27.990	0.0129	51.73	1 0 2
2.985	29.931	-0.0004	100.00	2 1 1
2.741	32.660	0.0017	63.95	1 1 2
2.687	33.338	-0.0025	49.28	0 2 0
2.597	34.535	-0.0057	6.57	3 0 1
2.402	37.477	-0.0457	4.40	1 2 1
2.388	37.674	-0.0174	18.98	2 1 2
2.264	39.803	-0.0049	17.17	2 2 0
2.215	40.728	0.0008	6.05	1 0 3
2.174	41.527	-0.0048	10.28	3 0 2
2.151	41.995	-0.0062	31.29	2 2 1
2.054	44.072	-0.0086	54.03	1 2 2
2.048	44.219	-0.0096	56.93	1 1 3
2.012	44.967	0.0656	85.96	4 0 1
1.9573	46.362	0.0087	19.33	4 1 0
1.8916	48.081	-0.0007	1.34	2 2 2
1.8665	48.760	0.0104	7.02	3 2 1
1.7757	51.433	0.0023	26.21	3 0 3
1.7328	52.793	0.0143	4.11	0 3 1
1.7218	53.179	-0.0064	4.33	0 0 4
1.7092	53.611	-0.0197	1.10	1 2 3
1.6979	53.992	-0.0140	3.40	1 3 1
1.6865	54.372	0.0023	18.56	1 0 4
1.6478	55.768	-0.0091	9.34	2 3 0
1.6346	56.289	-0.0382	2.79	5 0 1
1.6102	57.121	0.0586	23.46	2 2 3
1.6035	57.390	0.0522	15.07	5 1 0
1.5943	57.851	-0.0471	2.37	2 0 4
1.5618	59.078	0.0436	16.35	5 1 1
1.5507	59.612	-0.0217	1.39	4 0 3
1.5275	60.595	-0.0077	2.60	2 1 4
1.5108	61.322	0.0049	1.24	5 0 2
1.4814	62.685	-0.0024	22.16	3 2 3
1.4546	63.976	-0.0038	7.32	5 1 2
1.4495	64.230	-0.0061	4.35	0 2 4
1.4280	65.294	0.0160	10.13	1 2 4
1.4149	65.984	0.0064	2.48	3 1 4

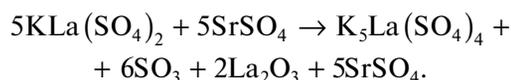
**Таблица 2.** Параметры и объем элементарных ячеек твердых растворов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$ 

$\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ , мол. %	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
67	8.4271(25)	5.3932(15)	6.8987(19)	313.54(21)
54	8.4243(12)	5.3788(9)	6.8919(10)	312.29(11)
43	8.4210(12)	5.3791(8)	6.8914(9)	312.16((10)
33	8.4096(16)	5.3720(12)	6.8867(12)	311.11(13)
25	8.3974(10)	5.3697(6)	6.8839(8)	310.41(8)
18	8.3926(7)	5.3647(4)	6.8814(6)	309.83(6)
11	8.3810(8)	5.3604(4)	6.8773(6)	308.97(6)
5	8.3735(8)	5.3570(4)	6.8768(6)	308.48(6)
0	8.3637(8)	5.3530(4)	6.8721(6)	307.67(6)

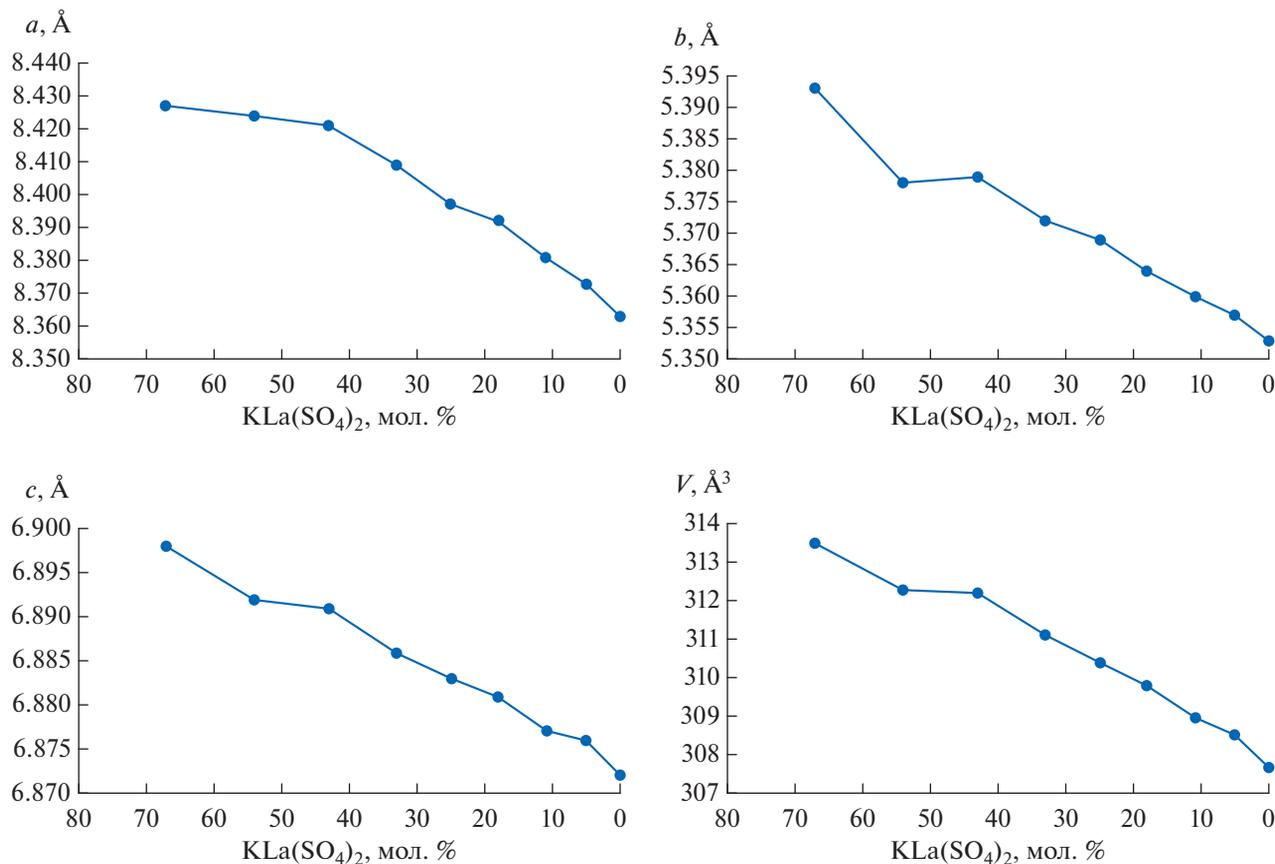
высокотемпературную высокосимметричную гексагональную модификацию. Указанное полиморфное превращение инициирует разложение сульфата стронция, сопровождающееся дальнейшим выделением газообразного оксида серы.

На рис. 3 приведены результаты термического анализа образца состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  + 66.6 мол. %  $\text{SrSO}_4$ . Разложение твердого раство-

ра начинается при температуре 950°C и сопровождается образованием  $\text{K}_5\text{La}(\text{SO}_4)_4$  по схеме



Отмеченная потеря массы 7.84% на кривой нагревания практически совпадает с расчетным количеством выделившегося оксида серы.

**Рис. 1.** Зависимости параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  от состава.

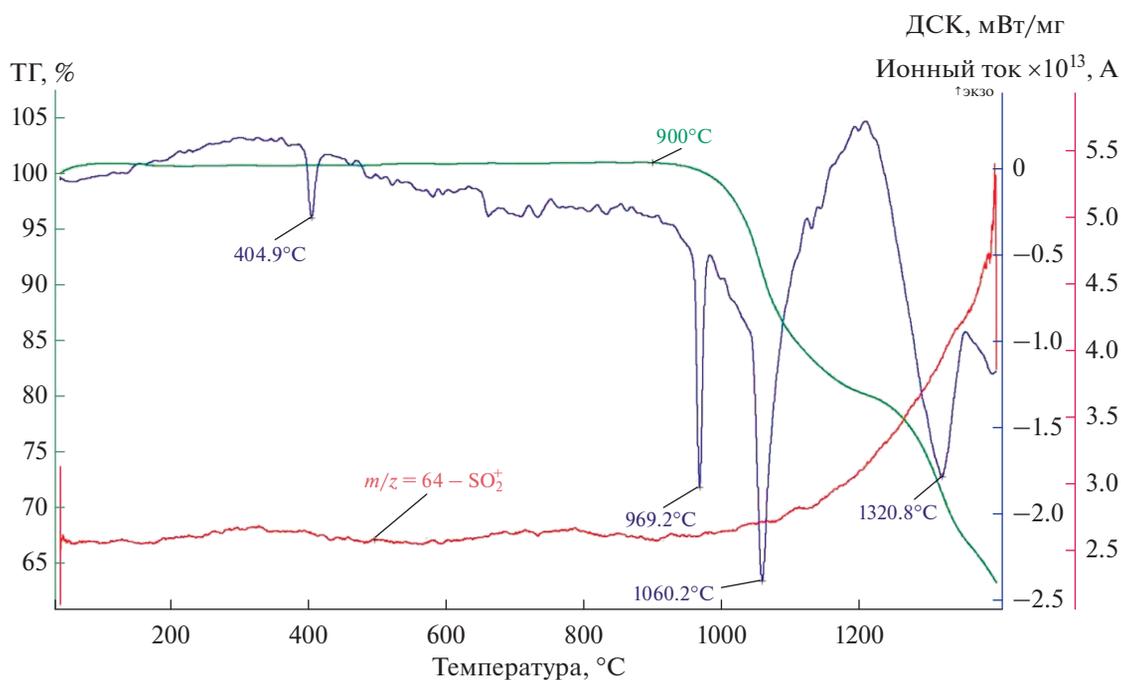


Рис. 2. Результаты термического анализа  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ .

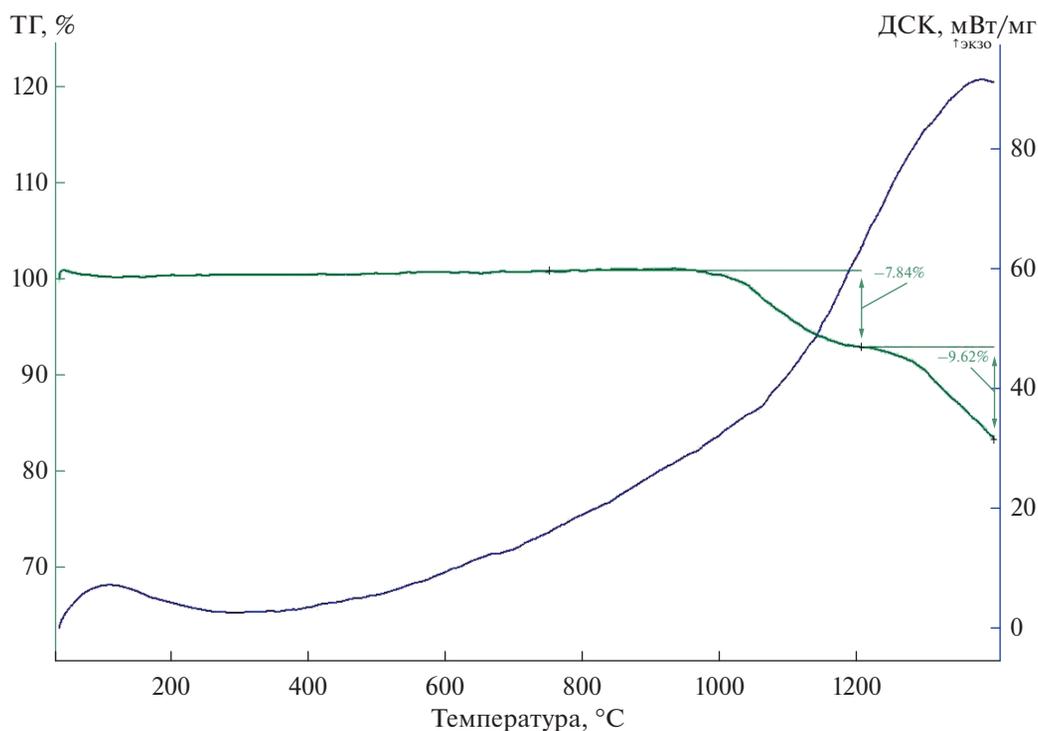


Рис. 3. Результаты термического анализа твердого раствора состава 33.3 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$  + 66.6 мол. %  $\text{SrSO}_4$ .

Исследуемая система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – $\text{SrSO}_4$  может рассматриваться как бинарная только ниже  $950^\circ\text{C}$  (температуры разложения  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ ). В указанной бинарной системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – $\text{SrSO}_4$  в отли-

чие от ранее исследованной системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2$ – $\text{CaSO}_4$  [13] существует широкая область твердых растворов. Отделение сульфатных соединений РЗЭ от сульфата стронция может быть реализова-

но не только в результате различия их растворимости, но и в результате гетерогенной конверсии растворимых сульфатных соединений РЗЭ в оксалаты с последующей их кристаллизацией из азотнокислых растворов [14–16].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы можно сделать вывод о высокой абсорбционной способности ромбической модификации  $\beta\text{-SrSO}_4$  (пр. гр. *Pnma*) к ионам  $\text{La}^{3+}$  в присутствии ионов калия вследствие гетероэвалентного замещения по схеме  $2\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ . Десорбция РЗЭ из структуры сульфата стронция затруднена из-за образования твердых растворов замещения.

Извлечение РЗЭ из твердых растворов системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--SrSO}_4$  возможно только при температуре их разложения  $950^\circ\text{C}$  с последующим отделением хорошо растворимых сульфатов калия и лантана, а также частично образовавшейся высокодисперсной фазы  $\text{La}_2\text{O}_3$  в слабокислых растворах.

Полученные результаты могут быть полезными при разработке процессов выделения соединений La с использованием ромбического  $\beta\text{-SrSO}_4$ , имеющего меньшую растворимость по сравнению с сульфатом кальция.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Satoshi Takahashi, Masanobu Seki, Katsumi Setoyama.* Formation of  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  in an  $\text{SrSO}_4\text{--H}_2\text{O}$  System and Its Solid Solution in a  $\text{CaSO}_4\text{--SrSO}_4\text{--H}_2\text{O}$  // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993. V. 66. P. 2219–2224. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.2219>
2. *Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодний Ю.А., Егорова А.Н., Шаталова Т.Б.* Исследование системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 382–388. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21030041>
3. *Бушуев Н.Н., Плотко И.И., Шаталова Т.Б.* Исследование системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\text{--SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в температурном интервале  $100\text{--}500^\circ\text{C}$  // *Хим. промышленность сегодня.* 2021. № 3. С. 56–59.
4. Inorganic Structure Database Crystal – ICSD (date 85810 structure  $\text{SrSO}_4$ ).
5. *Antao S.M.* The Crystal Structure of Sulfate  $\text{SnSO}_4$  and Comparison with Isostructural  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$  // *Powder Diffraction.* 2012. V. 27. № 3. P. 179–183. <https://doi.org/10.1017/S0885715612000450>
6. *Antao S.M.* The Structural Trends for Celestite ( $\text{SrSO}_4$ ), Anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) and Barite ( $\text{BaSO}_4$ ) Conformation of Expected Variations within the  $\text{SO}_4$  Groups // *Am. Mineral.* 2012. V. 97. № 4. P. 661–665. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3905>
7. *James R.W., Wood W.A.* The Structures of Barytes, Celestine and Anglesite // *Proc. R. Soc. London, A.* 1925. V. 109. P. 598–620.
8. *Miyke M., Minato J., Morikaw M., Hvai S.* Crystal Structures and Sulphate Force Constants of Barite, Celestite and Anglesite // *Am. Mineral.* 1978. V. 63. № 5–6. P. 506–510.
9. *Wen-Show Wang, Liang Zhen, Cheng-Yan Xu, Wen-Zhu Shao.* Synthesis and Formation Process of  $\text{SrSO}_4$  Sulfate-Like Hierarchical Structures at Room Temperature // *CrystEngComm.* 2011. V. 13. № 2. P. 620–625. <https://doi.org/10.1039/C0CE00062K>
10. *Xuaqian Kuang, Jingui Xu, Doneyu Zhao, Dawei Fan, Xiaodony Li, Wenge Zhou, Hongsen Xie.* The High-Pressure Elastic Properties of Celestine and the High-Pressure Behavior of Barite-Type Sulphates // *High Temp.–High Pressures.* 2017. V. 46. P. 481–495.
11. *Jiayuc Sun., Buangchao San, Bing Xuc, Dianping Cui.* Synthesis and Formation Process of  $\text{SrSO}_4$ :  $\text{Sm}^{3+}$ -Phosphors with Hierarchical Structures and Its Electron Trapping Luminescence Properties // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 574. № 10. P. 560–564.
12. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. P. 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
13. *Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С.* Система  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2\text{--CaSO}_4$  // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 150–153. <https://doi.org/10.1134/S0020168521020047>
14. *Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.* Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 2. С. 173–179. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16020033>
15. *Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.* Гетерогенная конверсия сульфатного концентрата РЗЭ в оксалатную форму // *Хим. промышленность сегодня.* 2015. № 4. С. 6–15.
16. *Зинин Д.С., Бушуев Н.Н.* Раздельная кристаллизация оксалатов лантаноидов и кальция из азотнокислых растворов // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 9. С. 1189–1194. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18090222>

УДК 54.057+66-97

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ РАСПЛАВА $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2022 г. Т. В. Бермешев<sup>1</sup>\*, В. П. Жереб<sup>1</sup>, М. П. Бундин<sup>1</sup>, А. С. Ясинский<sup>1,2</sup>, О. В. Юшкова<sup>1</sup>, Д. С. Ворошилов<sup>1</sup>, А. С. Самойло<sup>1</sup>, Е. В. Мазурова<sup>3</sup>, А. Н. Залого<sup>1</sup>, О. В. Якивбюк<sup>1</sup>, П. О. Юрьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>2</sup>IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWT Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

<sup>3</sup>Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: irbis\_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 05.08.2022 г.

Принята к публикации 06.08.2022 г.

Исследовано влияние режимов термической обработки (изотермической выдержки в температурной зоне  $C$ , температур начала охлаждения и скорости охлаждения) расплава, содержащего 85.7 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 14.3 мол. %  $\text{SiO}_2$  (6 : 1) на фазовый состав и микроструктуру образующихся кристаллов. Определены условия кристаллизации метастабильного твердого раствора на основе  $\delta$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\delta^*$ ) при высоких скоростях охлаждения расплава. Показано, что при низких скоростях охлаждения расплава кристаллизуются  $\delta^*$  и твердый раствор на основе  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с дальнейшим частичным или полным эвтектоидным распадом дендритных кристаллов  $\delta^*$ -фазы на смесь метастабильных фаз, содержащих также  $\beta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\eta$ - $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . Повышение скорости охлаждения расплава ограничивает как образование вторичных фаз, так и эвтектоидный распад. Полученные результаты позволяют управлять процессами образования поликристаллических  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при кристаллизации расплава  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ .

**Ключевые слова:** силикат висмута, метастабильные фазы, кристаллизация, термическая обработка расплава, эвтектоидный распад

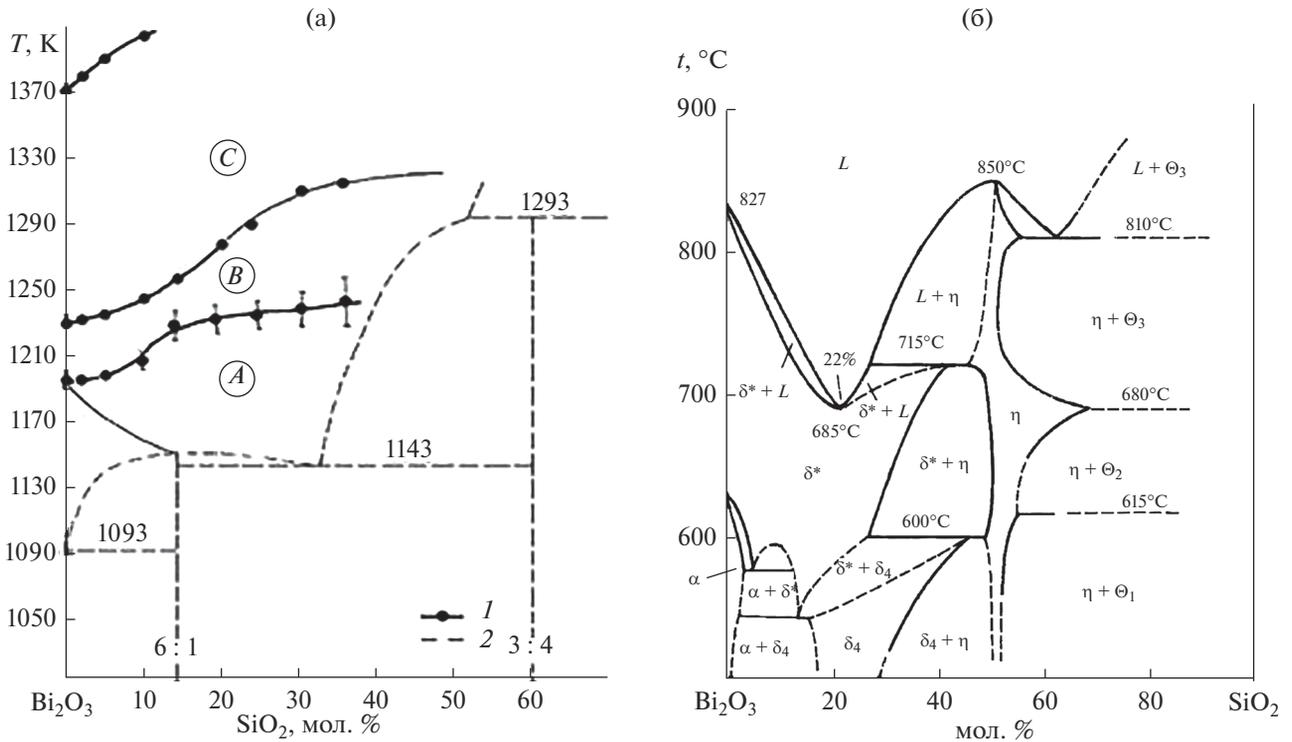
DOI: 10.31857/S0002337X22110021

### ВВЕДЕНИЕ

В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  в области, богатой оксидом висмута, в состоянии стабильного равновесия образуется силикат висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  с кристаллической структурой силленита, обладающий пьезоэлектрическими, фоторефрактивными, фотопроводящими, магнитооптическими и электрооптическими свойствами, что выдвинуло его в ряд наиболее перспективных материалов для создания устройств оптической обработки информации [1–3].  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  является также перспективным материалом для создания пьезодатчиков, фильтров и линий задержки электромагнитных сигналов, электро- и магнитооптических измерителей напряженности полей, пространственно-временных модуляторов [4, 5], миниатюрных и пассивных микроволновых керамических компонентов с высокой производительностью для мобильных устройств [6], волоконно-оптических датчиков электрического тока [7], защитных систем электроники от космического излучения [8] и др.

В состоянии метастабильного равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  имеется широкая область твердых растворов ( $\delta^*$ ) со структурой высокотемпературной  $\delta$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , на основе которых получены уникальные суперионные проводники, фотокатализаторы, адсорбенты для нейтрализации изотопов радиоактивного йода [9] и удаления токсичных соединений селена из водных растворов [10].

Несмотря на возможности применения соединения  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  в поликристаллическом виде (например, при изготовлении керамики, фотокатализаторов и т.д.) до сих пор в большинстве случаев его применяют в виде монокристаллов. Однако возможность кристаллизации расплавов силиката висмута с образованием метастабильных фаз существенно ограничивает применение расплавных технологий для синтеза стабильного соединения с кристаллической структурой силленита для получения оптически совершенных монокристаллов [11]. Именно поэтому производителям монокристаллов удобнее использовать для выращивания



**Рис. 1.** Границы температурных зон (1), построенные по результатам нагревания в области расплава на фазовой диаграмме стабильного равновесия (2) системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  [25, 26] (а); фазовая диаграмма метастабильного равновесия системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ , построенная по результатам охлаждения расплава от температур, лежащих в зоне В [26, 27] (б).

ния уже готовый, заранее синтезированный, силикат висмута, который (в отличие от простой смеси исходных компонентов) не требуется перегреть, подвергая расплав риску перехода в метастабильное состояние [12, 13].

С другой стороны, получение метастабильной  $\delta^*$ -фазы с соотношением  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  :  $\text{SiO}_2$ , равным 6 : 1, также осложняется возможностью частичного или полного перехода в стабильное состояние при охлаждении.

Большинство известных к настоящему времени способов синтеза как поликристаллического  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , так и  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которые могли бы быть использованы для получения исходной шихты для выращивания монокристаллов (химический [14, 15], гидротермальный [16, 17], твердофазный [18], механическое легирование [19], метод расплавленных солей [20], метод осаждения [21], сольватермальный [22], пиролиз [23], распыление [24] и др.), несмотря на все свои достоинства, не могут конкурировать с расплавными технологиями. Однако, получение стабильных и метастабильных силикатов висмута из расплава ограничивается недостаточной изученностью взаимосвязи состояния расплава с характером фазообразования при его кристаллизации.

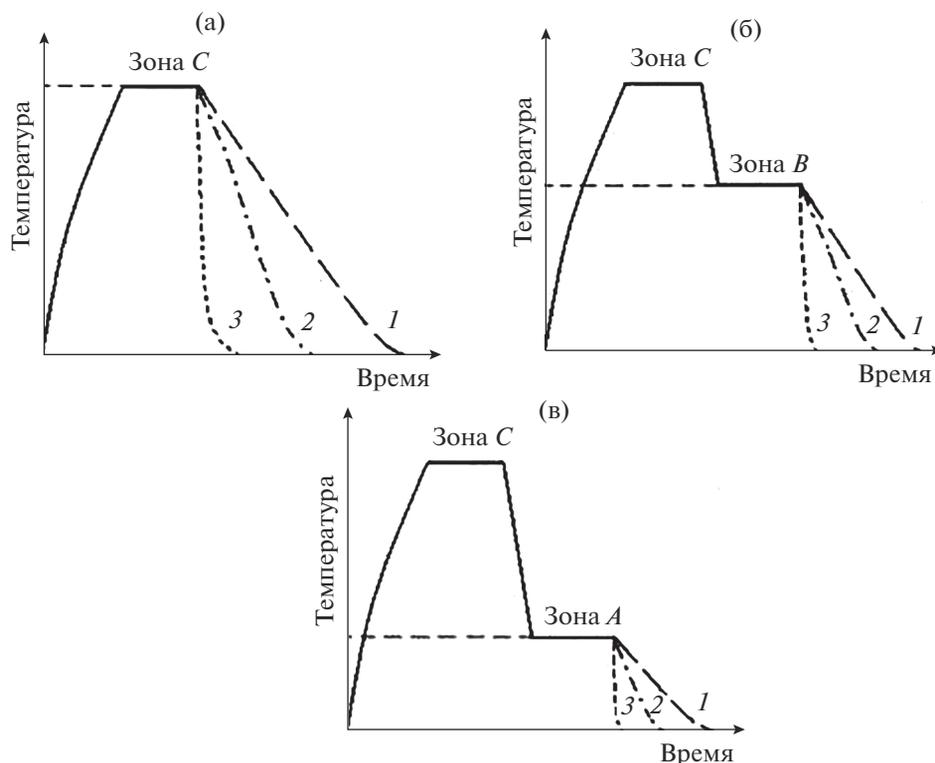
В работах [25, 26] показано, что на фазовой диаграмме стабильного равновесия системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$

в области жидкого состояния можно выделить три интервала температур, соответствующих трем зонам расплава – А, В и С (рис. 1а), в которых состояние расплава отличается не только характером температурных зависимостей свойств, но и фазовым составом кристаллов, образующихся при кристаллизации медленно охлаждаемых ( $5$ – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) расплавов от температур, относящихся к разным температурным зонам.

Метастабильные же равновесия могут характеризоваться несколькими фазовыми диаграммами разного вида. На рис. 1б представлена диаграмма метастабильного равновесия системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ , построенная по результатам охлаждения расплава от температур зоны В.

Поэтому исследование взаимосвязи условий охлаждения расплава в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  с состоянием продуктов его кристаллизации представляет интерес для получения стабильных и метастабильных материалов на основе силикатов висмута.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния режимов термообработки расплава (изотермической выдержки в температурной зоне С, температуры начала охлаждения и скорости охлаждения), содержащего 85.7 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 14.3 мол. %  $\text{SiO}_2$ , на фазовый состав, макро- и



**Рис. 2.** Схема режимов термообработки расплава при различных температурах начала охлаждения ( $t_{\text{нач.охл}}$ ), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): верхняя часть зоны *C* (а), зона *B* (б) и зона *A* (в): 1 – охлаждение с печью, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение тигля в воде (закалка в воду).

микроструктуру образующихся продуктов кристаллизации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением в отношении 6 : 1 оксида висмута (III) в  $\alpha$ -модификации квалификации “ос. ч.” и оксида кремния (IV) в аморфном состоянии квалификации “ч.д.а.”, помещали в платиновый тигель и нагревали в электрической печи сопротивления LMV 02/12 на воздухе до температуры, лежащей в зоне *C*, со скоростью  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч.

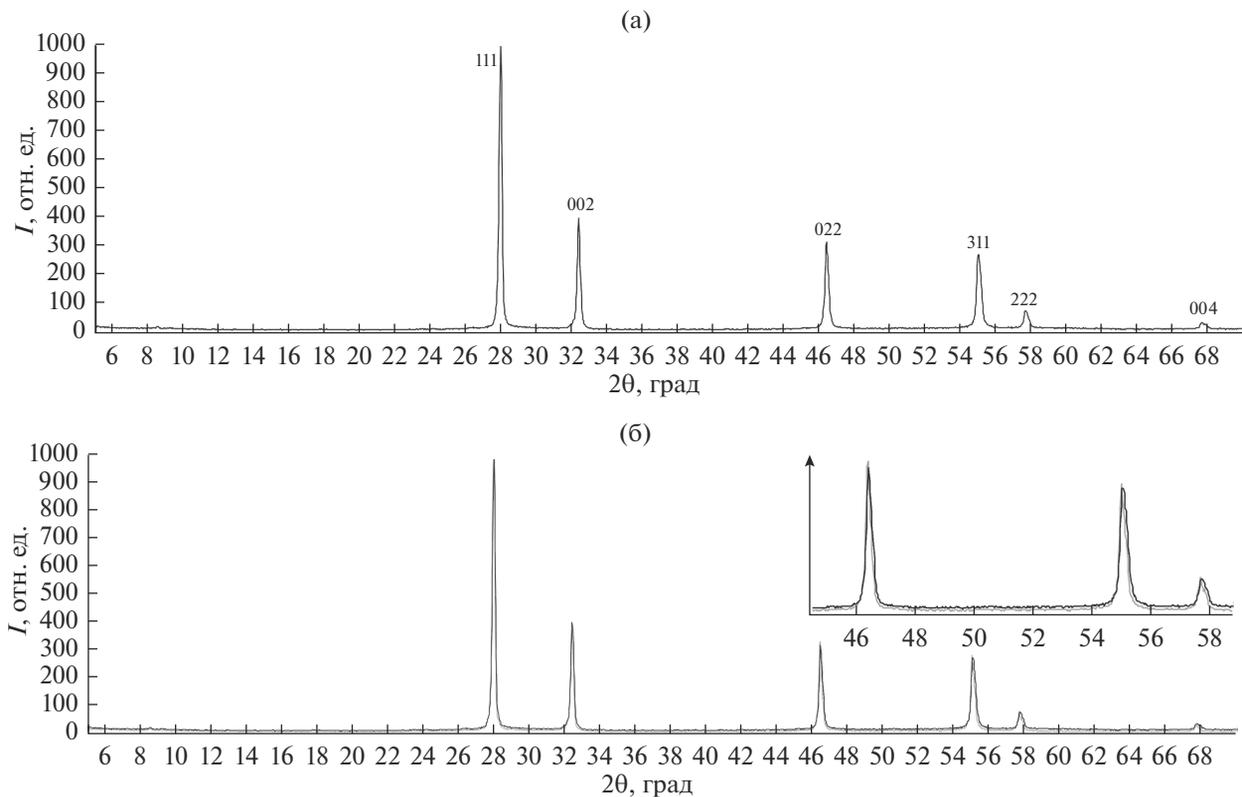
Режимы последующей термообработки расплава представлены на рис. 2. В условиях, показанных на рис. 2а, расплав охлаждали тремя различными способами: быстрое перемещение тигля с расплавом из печи и погружение тигля в воду без контакта воды с расплавом – закалка в воду; охлаждение извлеченного из печи тигля с расплавом на воздухе и медленное охлаждение с печью. Для других режимов, после изотермической (температура зоны *C*) выдержки, расплав охлаждали до более низкой температуры – зоны *B* и *A*, выдерживали определенное время, а затем также охлаждали тремя вышеописанными способами

(рис. 2б и 2в). Подобная термообработка расплава была использована в [28].

Макроструктуру поверхности образцов наблюдали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Микроструктуру изучали с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и травления. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводили на HITACHI TM-3000, рентгенофазовый анализ (РФА) порошка – на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Исследований по количественному содержанию платины в образцах не проводили.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Закалка в воду и охлаждение на воздухе.** На рентгенограммах образцов, полученных закалкой тигля с расплавом в воду, обнаружено присутствие твердого раствора со структурой  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (рис. 3а, табл. 1) без примеси других фаз, вид рентгенограмм не зависел от температуры начала охлаждения. В некоторых случаях (закалка в воду, зона *B*) на дифрактограмме наблюдаются искаже-



**Рис. 3.** Дифрактограмма образцов, полученных кристаллизацией расплавов, охлажденных от  $t_{\text{нач.охл.}}$ , относящихся к температурным зонам *C* и *A* при закалке тигля в воду и *C*, *B*, *A* при охлаждении на воздухе на примере образца, закаленного в воду из зоны *C* (а); сравнение дифрактограмм из зоны *C* (черный цвет) и зоны *B* (серый цвет) при закалке тигля в воду (пики настолько близки, что почти сливаются) (б).

ния, характерные для  $\delta^*$ -фазы ( $\text{Bi}_{5,6}\text{Si}_{0,5}\text{O}_{9,4}$ , номер карточки PDF 0-42-0182) (рис. 3б).

Макроструктура образца, состоящего из  $\delta^*$ -фазы, полученного охлаждением с высокой скоростью при закалке тигля с расплавом в воду, грубая с ярко выраженным отличием периферийной и центральной частей. Образец у стенок тигля имеет более мелкую текстуру, при этом в нем хорошо заметны “концентрические кольца”, по-видимому, связанные с “усадкой” — изменением объема вещества при переходе из жидкого состояния в твердое, когда расплав, оттекая от стенок тигля и одновременно кристаллизуясь, образует волны. Образец в центральной части имеет более грубую текстуру, в которой наблюдаются обширные сферообразные области.

При понижении скорости охлаждения (охлаждение расплава на воздухе) макроструктура образцов имеет такой же вид, как и при закалке в воду. Зона “концентрических колец”, образующаяся при кристаллизации у стенок тигля, имеет меньшую ширину. Расплав, закристаллизовавшийся в центральной части тигля, состоит из крупных, хорошо различимых на общем фоне кристаллов.

Микроструктура образцов, закристаллизованных закалкой расплава в тигле в воду, имеет ярко выраженное дендритное строение (рис. 4). При этом размер дендритов, образовавшихся у стенок тигля (рис. 4а), значительно меньше, чем у дендритов центральной части (рис. 4б), что связано с их более высокой скоростью охлаждения. При этом и в центральных, и в периферийных участках материала области с мелкими дендритами соседствуют с областями с дендритами довольно крупных размеров. При уменьшении температуры начала охлаждения (зоны *B* и *A*), а следовательно, уменьшении градиентов температуры при кристаллизации, формируются более крупные дендриты.

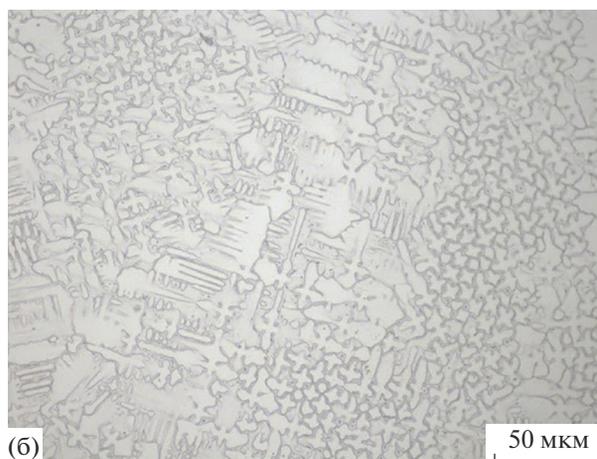
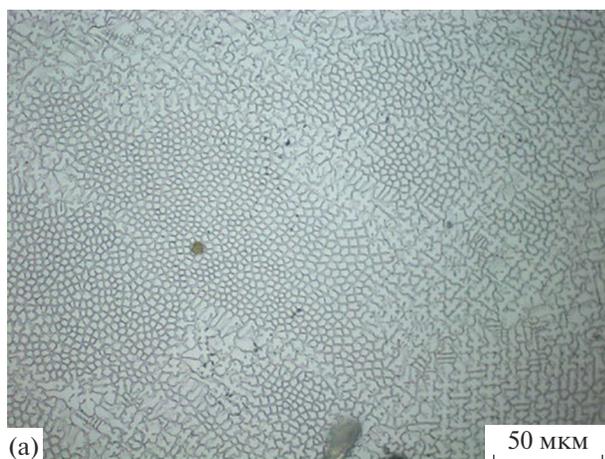
Образцы, полученные охлаждением расплава на воздухе из зоны *C* (рис. 5), также имеют дендритное строение, при этом, как и в закаленных в воде образцах, наблюдается отличие размеров дендритов в периферийных (у стенок тигля) и центральных (ближе к центру тигля) областях. Дендриты на периферийных участках (рис. 5а) вытянуты в длину, в направлении теплоотвода. Дендриты же центральной части, наоборот, массивны и имеют правильную, хорошо развитую форму, с большой протяженностью осей второго порядка (рис. 5г).

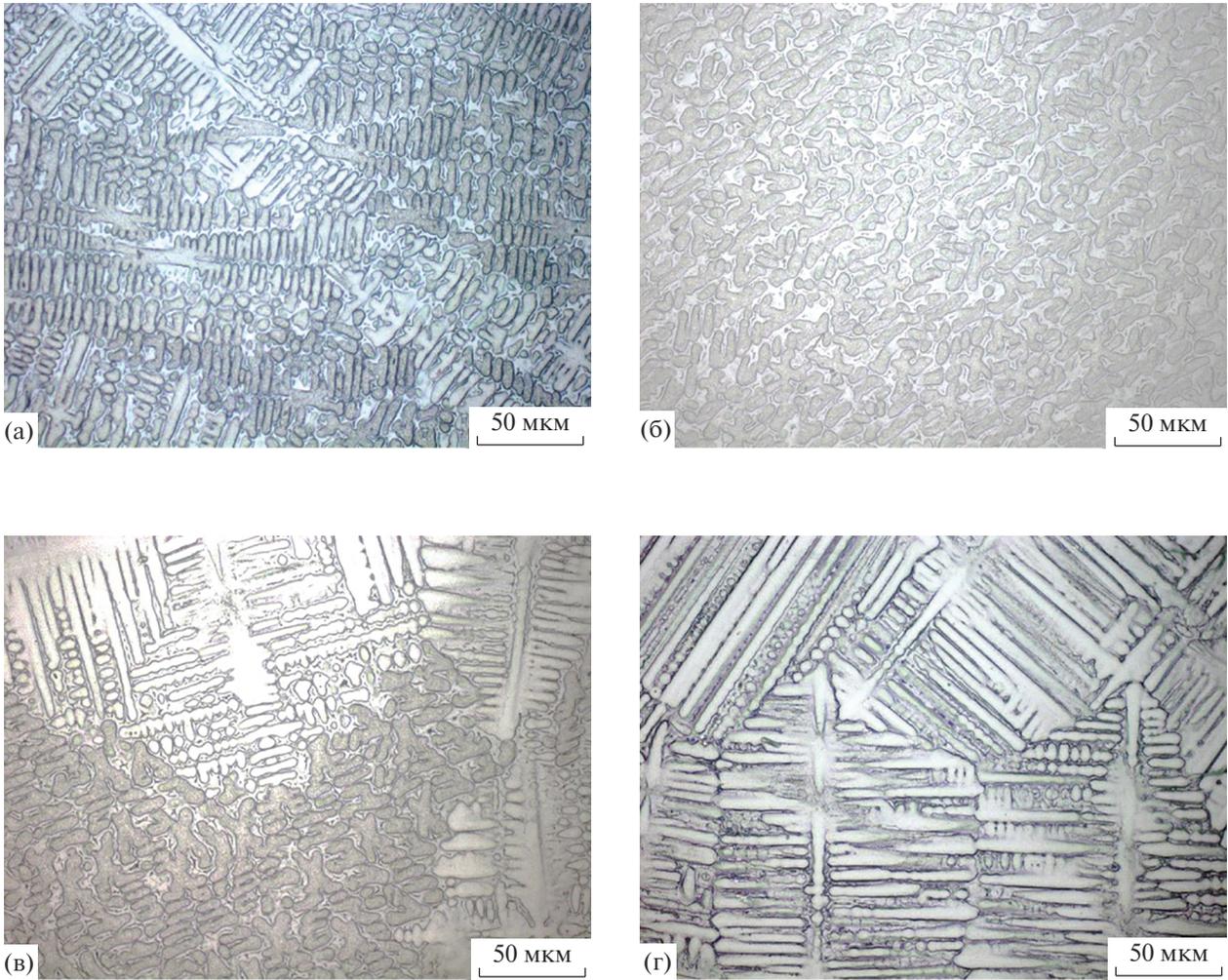
**Таблица 1.** Условия термообработки расплава 85.7 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  + 14.3 мол. %  $\text{SiO}_2$  и фазовый состав образующихся кристаллов

Температура начала охлаждения, °С	Температурная зона	Режим охлаждения	Фазовый состав кристаллов
1100	<i>C</i>	Закалка в воду На воздухе С печью	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ( $\text{Bi}_{5,6}\text{Si}_{0,5}\text{O}_{9,4}$ ), $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ( $\eta$ )
960	<i>B</i>	Закалка в воду На воздухе С печью	$\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ( $\text{Bi}_{54}\text{SiO}_{83}$ )
910	<i>A</i>	Закалка в воду На воздухе С печью	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ( $\text{Bi}_{54}\text{SiO}_{83}$ ), $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ( $\eta$ )
1100	<i>C</i>	Литье	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [34]

В этом образце также наблюдается и некоторая переходная зона (рис. 5б), состоящая из наиболее мелких дендритов и отделяющая периферийные участки от центральных, она может как отсутствовать полностью, так и занимать довольно значительные объемы. На рис. 5в показана граница между переходной зоной и центральной частью образца. При охлаждении расплава от температур зон *B* и *A* на воздухе наблюдается схожая микроструктура.

Наблюдение переходной области при небольшом увеличении на примере образца, охлажденного от температуры зоны *A* (рис. 6), обнаруживает существенное различие в размерах дендритов центральной и переходной областей. При кристаллизации дендриты, образовавшиеся из расплава первыми, во время роста практически не имели ограничений и могли расти до значительных размеров с образованием правильной формы. Оставшееся свободное пространство запол-

**Рис. 4.** Микроструктура образцов, полученных закалкой расплава в тигле в воду из зоны *C*: а – расплав, закристаллизовавшийся ближе к стенкам тигля, б – ближе к центру тигля.



**Рис. 5.** Микроструктура образца, полученного охлаждением расплава на воздухе в тигле из зоны *C*: а – участок, закристаллизовавшийся ближе к стенкам тигля, б – переходная зона; в – граница переходной зоны, г – центральная часть тигля.



**Рис. 6.** Микроструктура образца, полученного охлаждением расплава на воздухе от температуры зоны *A*.

нялось другими дендритами – кристаллизующимися позже и уже значительно отличающимися по химическому составу от первичных кристаллов. Указанные факторы обуславливают в однофазном образце значительную концентрационную неоднородность.

**Охлаждение с печью.** Нелинейное охлаждение расплава с печью из всех температурных зон (*C*, *B* и *A*) сопровождается большим фазовым разнообразием. В таких образцах обнаружено присутствие твердого раствора на основе  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (согласно метастабильным диаграммам состояния), а также  $\delta^*$ -твердых растворов,  $\beta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и метастабильной фазы  $\eta$ - $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (табл. 1). На рис. 7 представлена дифрактограмма образца, полученного охлаждением с печью из зоны *C*, демонстрирующая наибольшее фазовое разнообразие.

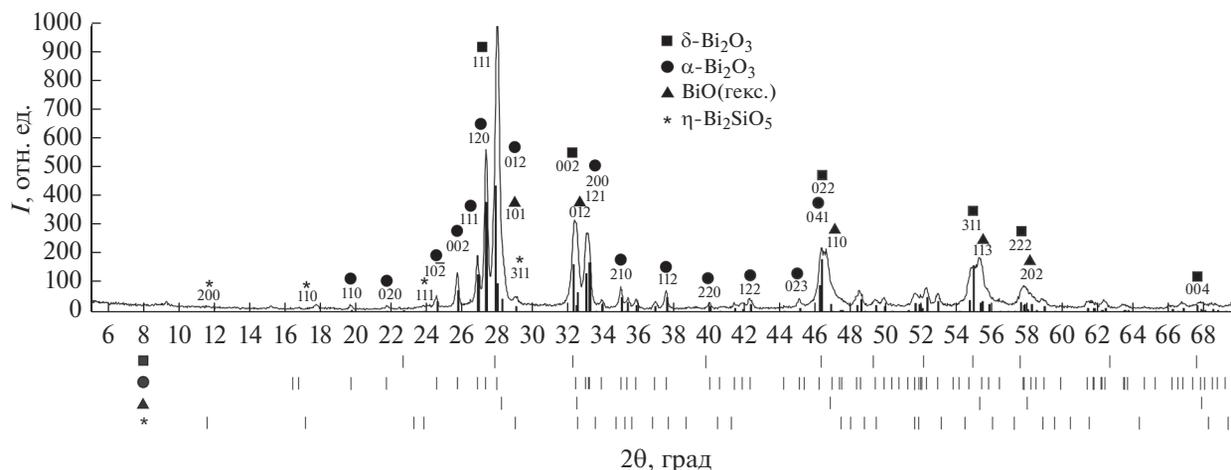


Рис. 7. Дифрактограмма образца, полученного медленным охлаждением расплава с пещью из температурной зоны С.

Макроструктура образцов, полученных охлаждением расплава с пещью от температур, относящихся к разным температурным зонам, сформирована хорошо различимыми крупными кристаллами, имеющими дендритную форму. Все образцы имеют одинаковый желтоватый оттенок. В них полностью отсутствуют “концентрические кольца”, образующиеся в образцах, полученных при высоких скоростях охлаждения.

Микроструктура таких образцов имеет схожую с дендритной структуру и двухфазное строение. Сами дендриты очень неоднородны и образованы чередованием темных и светлых участков (рис. 8). Междендритное пространство содержит светлые однородные зерна, имеющие близкую к равноосной форму.

Результаты РЭМ и ЛРСА показывают, что средняя концентрация кремния в дендритах меньше, чем в междендритном пространстве (рис. 9). Это различие невелико и на некоторых участках не превышает стандартного отклонения (табл. 2).

Содержание висмута и кислорода как внутри самих структурных составляющих (дендриты и междендритное пространство), так и при сравне-

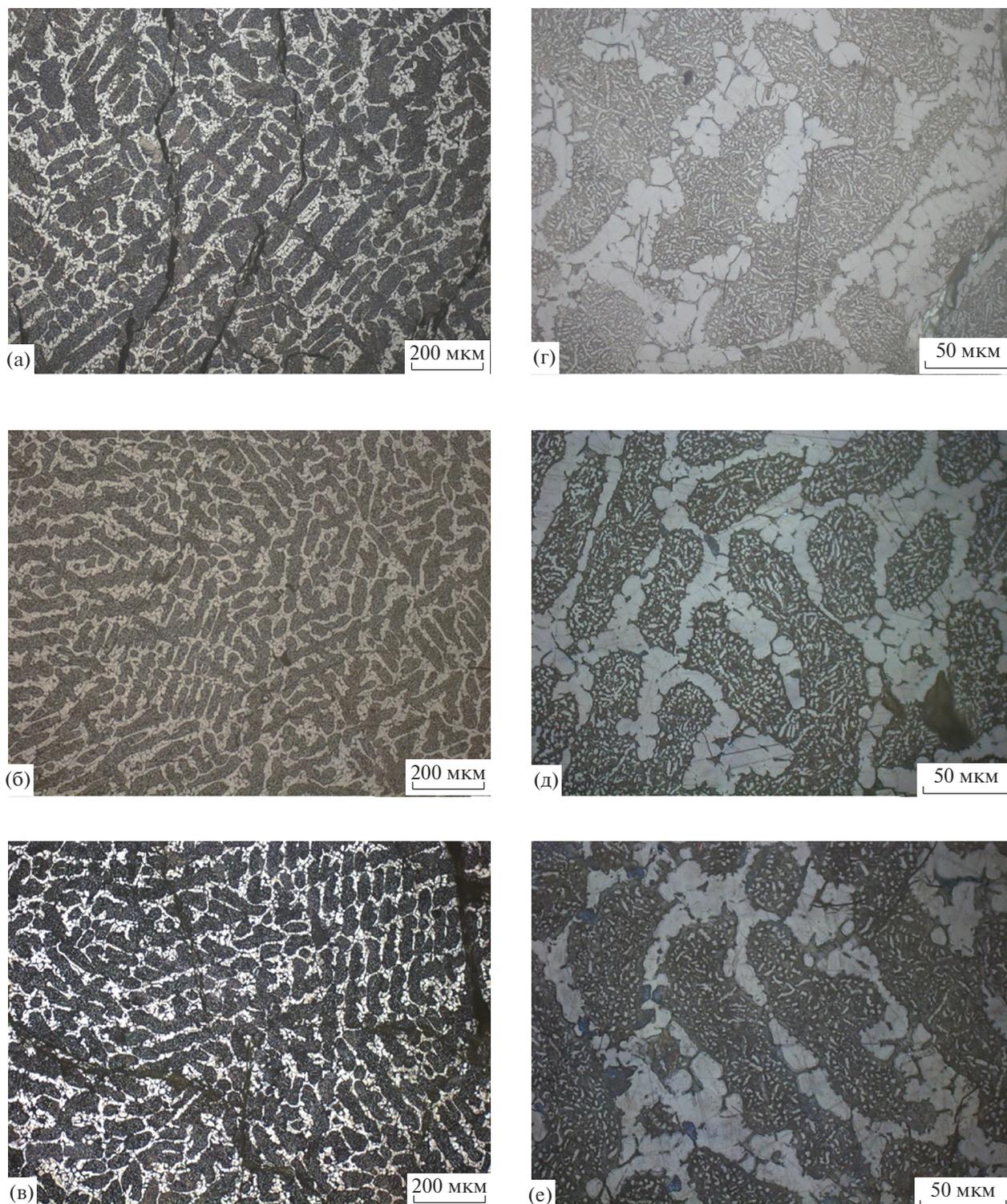
нии структурных составляющих между собой мало изменяется.

Таким образом, при медленном охлаждении (с пещью) из образовавшейся из расплава  $\delta^*$ -фазы сначала выделяется твердый раствор на основе  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (светлые области междендритного пространства, рис. 8), а затем, когда температура опускается ниже линии эвтектоидного превращения ( $785^\circ\text{C}$ , рис. 16), дендриты  $\delta^*$ -фазы претерпевают эвтектоидный распад, во время которого возможны различные варианты сложного метастабильного фазообразования (табл. 1). При ускоренном охлаждении (закалка тигля с расплавом в воду, охлаждение на воздухе), по-видимому, из-за диффузионных затруднений образования вторичных фаз и эвтектоидного распада не происходит и наблюдается только  $\delta^*$ -фаза.

Термическую обработку расплава следует рассматривать как основной фактор управления метастабильным фазообразованием при кристаллизации расплава, содержащего 85.7 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 14.3 мол. %  $\text{SiO}_2$ . Перегрев расплава до температур, значительно превышающих температуру стабильного ликвидуса ( $900^\circ\text{C}$ ), как было показано в [25, 26, 28], приводит к полимеризации  $[\text{SiO}_4]$ -

Таблица 2. Химический состав дендритов (темные участки) и междендритного пространства (светлые участки) в образцах, охлажденных с пещью от различных температур, по результатам РЭМ

Элемент	Средняя концентрация элемента в образце, ат. %					
	1100°C		960°C		910°C	
	дендриты	междендритное пространство	дендриты	междендритное пространство	дендриты	междендритное пространство
Bi	43.3 ± 1.2	43.1 ± 1.7	44.4 ± 1.6	43.7 ± 1.6	43.0 ± 1.5	41.9 ± 1.5
Si	3.2 ± 0.6	4.9 ± 1	4.2 ± 0.7	5.1 ± 0.5	3.9 ± 0.8	6.0 ± 1.7
O	53.6 ± 1.4	52.0 ± 1.0	51.4 ± 1.7	51.3 ± 1.7	53.1 ± 1.6	52.1 ± 2.3



**Рис. 8.** Микроструктура образцов, полученных охлаждением расплава с печи из температурных зон: *C* (а, г), *B* (б, д) и *A* (в, е).

тетраэдров с образованием преимущественно  $\text{Si}_2\text{O}_7$ -димеров.

Сохранение подобной структуры ближнего порядка в расплаве при относительно низких ско-

ростях его охлаждения затрудняет кристаллизацию стабильного стехиометрического соединения  $\text{V}_{12}\text{SiO}_{20}$  и обеспечивает переохлаждение расплава на  $\sim 140\text{--}150^\circ\text{C}$ , что в свою очередь сопро-

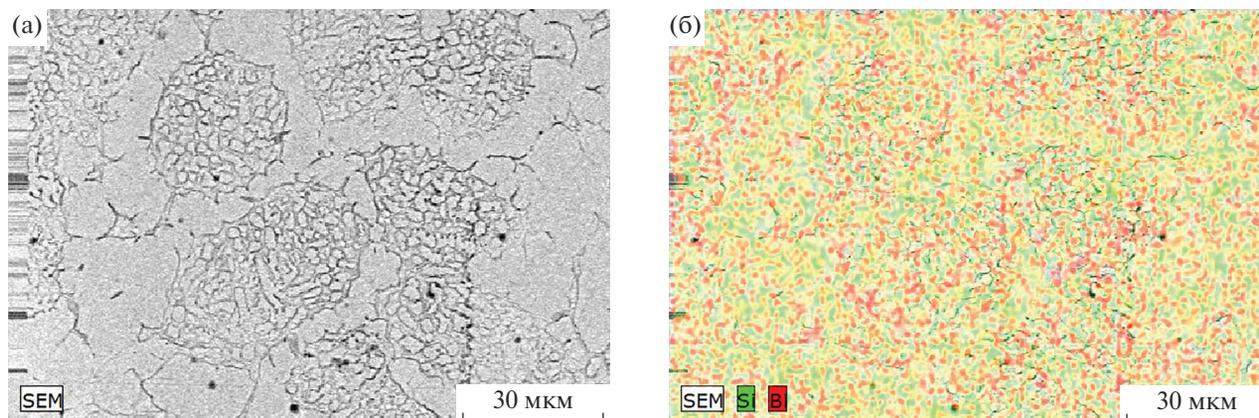


Рис. 9. РЭМ-изображение образца, полученного при охлаждении расплава с печи от температуры зоны C (а); карты распределения Bi и Si (б).

вождается кристаллизацией метастабильных фаз в соответствии с правилом ступеней Оствальда.

Существенным фактором, способствующим метастабильному фазообразованию в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , является взаимодействие расплава с поверхностью платинового контейнера. В работе [29] показано, что определяющую роль в процессе взаимодействия Pt с оксидным висмутосодержащим расплавом играет окисление платины, которое может осуществляться как растворенным в расплаве кислородом, так и собственными кислородсодержащими ионами расплава. Изучение фазового состава пленок, образующихся на платине в процессе ее взаимодействия с расплавом, показало, что с увеличением температуры изменяется фазовый состав оксидной пленки на платине. При температуре выше  $1200^\circ\text{C}$  основную долю в пленке составляет PtO, что связано с термической нестабильностью высших оксидов платины. Кроме того, в составе такой пленки обнаружен продукт ее взаимодействия с расплавом — соединение  $\text{Bi}_2\text{PtO}_4$ . Это соединение изоструктурно  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  [30, 31] и содержит перовскитоподобные элементы структуры, способные обеспечить зарождение и стабилизацию фаз со структурой Ауривиллиуса. Таким образом, кристаллическая структура и состояние поверхности продуктов взаимодействия платинового контейнера и расплава могут существенно влиять на процесс зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного метастабильного расплава, формируя “затравочные кристаллы” для метастабильной фазы. Такое влияние — очевидный аналог принципа ориентационно-размерного соответствия Данкова—Конобеевского для твердофазных превращений [32, 33].

В нашей предыдущей работе [28] для соотношения 1 : 1 в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  также было показано, что даже при высоких скоростях охлаждения (закалка в воду), когда весь расплав затверде-

вает с образованием стекла, в тех местах, где он контактировал с дном и стенками платинового тигля, все равно будет образовываться тончайший слой метастабильных поликристаллов.

Кристаллизация стабильной фазы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  со структурой силленита, которая происходит при выливании расплава на платиновую пластину [34] и сопровождается большим экзотермическим эффектом, т.н. “самораскаливанием”, является следствием иной последовательности превращений. В этом случае высокая скорость охлаждения расплава и, следовательно, высокое переохлаждение не связаны с влиянием фактора ориентационно-размерного соответствия (выливание расплава происходит на чистую платиновую пластину), а массовое зародышеобразование даже в условиях большого переохлаждения сопровождается большим экзотермическим эффектом. В условиях низкой теплопроводности оксидных фаз это вызывает множество локальных перегревов в кристаллизующемся образце, температура которых превышает температуру распада метастабильных состояний, что приведет к их распаду и еще большему перегреву, т.к. процесс распада также будет сопровождаться экзотермическим эффектом. “Самораскаливание” образца вызывает лавинообразное повышение температуры, сопровождающееся переходом в стабильное состояние с формированием  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что главными факторами в реализации метастабильного фазообразования в образце состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 85.7 : 14.3$  (мол. %) являются термическая обработка расплава, обеспечивающая метастабильное равновесие (термодинамический фактор) и его взаимодействие с оксидами платины на стенках и дне тигля (кинетический фактор). Продукты взаимодействия расплава с

оксидами платины являются “затравками” при кристаллизации метастабильных фаз из метастабильного расплава. Переохлаждению расплава и формированию его метастабильного состояния способствует изменение его структуры при полимеризации  $[\text{SiO}_4^-]$ -тетраэдров. Взаимодействие такого расплава с высокотемпературной фазой  $\text{Bi}_2\text{PtO}_4$  может также способствовать кристаллизации  $\delta(\delta^*)\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Показано, что при охлаждении расплава с высокими скоростями (закалка в воду или охлаждение на воздухе) после термической обработки (изотермическая выдержка при температурах, относящихся к зоне C), образуется  $\delta^*$ -твердый раствор со структурой высокотемпературного  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Установлено, что медленное охлаждение расплава с печью сопровождается образованием вторичной фазы  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с дальнейшим частичным или полным эвтектоидным распадом дендритных кристаллов  $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$  на сложную смесь метастабильных фаз (возможно образование  $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Bi}_2\text{SiO}_5$ ). Отсутствие фазы  $\eta\text{-Bi}_2\text{SiO}_5$  в продуктах кристаллизации может говорить о том, что она будет образовываться в эвтектоиде. Ускоренное охлаждение расплава будет подавлять как образование вторичных фаз, так и эвтектоидный распад.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания по науке Сибирского федерального университета, проект № ФСРЗ-2020–0013.

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”.

Использовано оборудование Центра коллективно-пользования “Наукоёмкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья” ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vohl P., Nisenson P., Oliver D.S.* Real-Time Incoherent-to-Coherent Optical Converter // *IEEE Trans. Electron Devices.* 1973. V. 20. № 11. P. 1032–1037. doi: 10.1109/T-ED.1973.17786
2. *White J.O., Yariv A.* Real-Time Image Processing Via Four-Wave Mixing in a Photorefractive Medium // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. № 1. P. 5–7.
3. *Burattini E., Capuccio G., Ferrari M.C., Grandolfo M., Vecchia P., Efendiev Sh.M.* Medium Infrared Transmittance and Reflectance Spectra of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , and  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  Single Crystals // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 1988. V. 5. № 3. P. 714–720. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.5.000714>
4. *Шлегель В.Н., Панцуркин Д.С.* Выращивание кристаллов низкоградиентным методом Чохральского  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 2. С. 367–372.
5. *Mori M., Yagai Y., Yatagai T., Watanabe M.* Optical Learning Neural Network with a Pockels Readout Optical Modulator // *Appl. Opt.* 1998. V. 37. № 14. P. 2852–2857. <https://doi.org/10.1364/AO.37.002852>
6. *Jeong B.-J., Joung M.-R., Kweon S.-H., Kim J.-S., Nahma S., Choi J.-W., Hwang S.-J.* Microstructure and Microwave Dielectric Properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  Ceramics // *Mater. Res. Bull.* 2012. № 47. P. 4510–4513.
7. *Демин А.Н., Смыслов В.И., Клементьев А.Т.* Метрологический анализ волоконно-оптических датчиков электрического тока на основе кристаллов с кубической симметрией  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // *Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль.* 2016. № 2 (16). С. 28–34.
8. *Павленко А.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н., Носков А.В.* Расчет коэффициентов пропускания быстрых электронов при прохождении через полимерный полиимидный композиционный материал, наполненный силикатом висмута // *ВАНТ.* 2017. № 5 (111). С. 21–26.
9. *Xiong Y., Dang B., Wang C., Wang H., Zhang S., Sun Q., Xu X.* Cellulose Fibers Constructed Convenient Recyclable 3D Graphene-Formicary-like  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Aerogels for the Selective Capture of Iodide // *ACS Appl. Mater.* 2017. V. 9. № 24. P. 20554–20560. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03516>
10. *Liu L., Chen N., Lei Y., Xue X., Li L., Wang J., Komarneni S., Zhu H., Yang D.* Micro-Nanostructured  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  with Surface Oxygen Vacancies as Superior Adsorbents for  $\text{SeO}_x^{2-}$  Ions // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 360. P. 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.025>
11. *Жереб В.П., Скорикови В.М.* Влияние метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений с оксидом висмута // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 11. С. 1365–1372.
12. *Новоселов И.И., Макаров И.В., Федотов В.А., Иванникова Н.В., Шубин Ю.В.* Синтез оксидной висмутгерманиевой шихты для выращивания монокристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 4. С. 429–433. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030135>
13. *Панцуркин Д.С.* Изучение закономерностей формообразования и качества кристаллов германатов и силикатов висмута, выращенных низкоградиентным методом Чохральского: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2011.
14. *Zhang H., Feng Y., Jia S., Jiang D., Zhan Q.* Enhancing the Photocatalytic Performance of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  by in situ Grown  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  and Bi Through Two-Step Light Irradiation Method // *Appl. Surf. Sci.* 2020. № 520. 146355. doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146355
15. *Zhang J., Han Q., Wang X., Zhu J., Duan G.* Synthesis of  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Microflowers and Nanosheets Using  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{BiO})$  Self-Sacrifice Precursor // *Mater. Lett.* 2016. № 162. P. 218–221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.024>

16. *Водянкин А.А., Ушаков И.П., Белик Ю.А., Водянкина О.В.* Синтез и фотокаталитические свойства материалов на основе силикатов висмута // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 606–613. <https://doi.org/10.7868/S0453881117050264>
17. *Yin Y., Li F., Zhan Q., Jiang D., Chen R.* Synthesis of  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  Composites with Enhanced Photocatalytic Activity by Hydrothermal Method // Mater. Res. Bull. 2018. V. 103. P. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.021>
18. *Jeong B.-J., Joung M.-R., Kweon S.-H., Kim J.-S., Nahm S., Choi J.-W., Hwang S.-J.* Microstructures and Microwave Dielectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Deficient  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 7. P. 2225–2229. <https://doi.org/10.1111/jace.12323>
19. *Vasconcelos I.F., Pimenta M.A., Sombra A.S.B.* Optical Properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) and  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) Obtained by Mechanical Alloying // J. Mater. Sci. 2001. № 36. P. 587–592.
20. *Lu J., Wang X., Jiang H.* Synthesis of Pure  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  Powder by Molten Salt Method // Appl. Mech. Mater. 2012. V. 182–183. P. 52–56.
21. *Xu J., Liu J.* Facet-Selective Epitaxial Growth of  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on ZnO Nanowires // Chem. Mater. 2016. № 28. P. 8141–8148. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01739>
22. *Zhu S., Lu L., Zhao Z., Wang T., Liu X., Zhang H., Dong F., Zhang Y.* Mesoporous Ni-Doped  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Microspheres for Enhanced Solar-Driven Photocatalysis: A Combined Experimental and Theoretical Investigation // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 17. P. 9394–9401. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01608>
23. *Wang X., Jayathilake R., Taylor D.D., Rodriguez E.E., Zachariah M.R.* Study of C/Doped  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Redox Reactions by In-Operando Synchrotron X-ray Diffraction: Bond Energy/Oxygen Vacancy and Reaction Kinetics Relationships // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 16. P. 8796–8803. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01402>
24. *Fan H.T., Pan S.S., Teng X.M., Ye C., Li G.H., Zhang L.D.*  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Thin Films Prepared by Reactive Sputtering: Fabrication and Characterization // Thin Solid Films. 2006. № 513. P. 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.074>
25. *Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М.* Стабильное и метастабильное фазовые равновесия в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 10. С. 2611–2616.
26. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. С. 162.
27. *Жереб В.П.* Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ЭO}_2$ , где Э—Si, Ge, Ti: Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980. 22 с.
28. *Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И.* Расслаивание в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1462–1470.
29. *Воскресенская Е.Н.* Взаимодействие платины с расплавленными висмутсодержащими оксидами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1983. 24 с.
30. *Schwartz K.B., Prewitt C.T.* Structural and Electronic Properties of Binary and Ternary Platinum Oxides // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. № 1. P. 1–21.
31. *Tsang C.-F., Meen J.K., Elthon D.* Phase Equilibria of the Bismuth Oxide -CoPer Oxide System in Oxygen at 1 atm // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 12. P. 3119–3124.
32. *Данков П.Д.* Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1943. Т. 16. № 1. С. 82–96.
33. *Коновеевский С.Т.* О природе связей в металлах // Докл. на совещании по теории металлических сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1952. С. 4.
34. *Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Yasinskiy A.S., Mazurova E.V., Bundin M.P., Samoilo A.S., Bepalov V.M., Merdak N.V., Yushkova O.V., Yuryev P.O., Bezrukikh A.I.* Casting Synthesis of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 721–722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.043>

УДК 544.016.2+544.344.3

## ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

© 2022 г. А. В. Харченко<sup>1</sup>, Е. М. Егорова<sup>1</sup>, И. К. Гаркушин<sup>1</sup>,  
А. В. Бурчаков<sup>1, \*</sup>, В. М. Яковлев<sup>2</sup>, В. А. Новиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

<sup>2</sup>Самарский государственный университет путей сообщения, ул. Свободы, 2 В, Самара, 443066 Россия

\*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В работе впервые теоретически и экспериментально изучен фазовый комплекс трехкомпонентной взаимной системы из бромидов и хроматов лития и рубидия. Проведено разбиение фазового комплекса на вторичные фазовые треугольники, получено линейное древо фаз, вершины каждого симплекса которого описывают кристаллизующиеся фазы. С помощью метода ионного баланса описаны химические превращения и спрогнозированы кристаллизующиеся фазы для смесей с заданным составом. На основе данных об элементах ограничения построена компьютерная 3D-модель фазового комплекса, получены политермические и изотермические сечения, изотермы поверхности ликвидуса. Методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа подтверждена правильность разбиения на симплексы. Экспериментально изучены фазовые равновесия в системе, выявлены состав и температура плавления тройных невариантных точек. Состав тройной эвтектики  $E_3$  245 рекомендован для использования в качестве расплавляемого электролита химического источника тока. Доказана адекватность моделирования фазовых равновесий с помощью 3D-модели при сравнении экспериментальных данных с прогнозируемыми, полученными из модели.

**Ключевые слова:** метатезис, расплавляемые электролиты для химических источников тока, древо фаз, точка конверсии, моделирование фазовых равновесий, 3D-модель, изотермические и политермические сечения

DOI: 10.31857/S0002337X22110082

### ВВЕДЕНИЕ

Получение новых материалов (теплоаккумулирующих, электролитов для средне- и высокотемпературных источников тока) на основе солевых систем имеет в настоящее время важное значение [1–19]. Особый класс неорганических материалов представлен смесями на основе тройных взаимных систем, в которых, наряду с фазовыми превращениями, протекают реакции взаимного обмена (метатезиса). В зависимости от теплового эффекта реакции обмена они классифицируются на обратимо-взаимные (без резкого сдвига равновесия в сторону стабильной пары солей), необратимо-взаимные, сингулярные необратимо-взаимные (с резким сдвигом равновесия в сторону пары солей) [20].

В настоящей работе предложено описание химического взаимодействия в тройной взаимной системе из бромидов и хроматов лития и рубидия, выявлены низкоплавкие смеси, перспективные в

качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока.

Данные по индивидуальным веществам (температурам плавления, полиморфных переходов) приняты по [21, 22]. Все составы в тексте и на рисунках представлены в экв. %. Элементы ограничения – двухкомпонентные системы. В системе  $\text{LiBr}-\text{RbBr}$  образуются эвтектика  $e_2$  287,  $t_{\text{пл}} = 287^\circ\text{C}$ , 59%  $\text{LiBr}$  и 41%  $\text{RbBr}$ ; перитектика  $p_1$  300,  $t_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$ , 54%  $\text{LiBr}$  и 46%  $\text{RbBr}$ ; соединение иконгруэнтного плавления  $D_{\text{и}}$  300,  $t_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$ , 50%  $\text{LiBr}$  и 50%  $\text{RbBr}$ . В системе  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$  образуется эвтектика  $e_1$  370,  $t_{\text{пл}} = 370^\circ\text{C}$ , 38%  $\text{LiBr}$  и 62%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . В системе  $\text{RbBr}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  образуются эвтектика  $e_3$  620,  $t_{\text{пл}} = 620^\circ\text{C}$ , 63%  $\text{RbBr}$  и 37%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и переходная точка  $p_2$  730, 44%  $\text{RbBr}$  и 56%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ , характеризующая полиморфное превращение  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ . В системе  $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  образуется соединение конгруэнтного плавления  $D_{\text{к}}$  610,  $t_{\text{пл}} = 610^\circ\text{C}$ , 50%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 50%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и две эвтектики:  $e_5$  411,  $t_{\text{пл}} =$

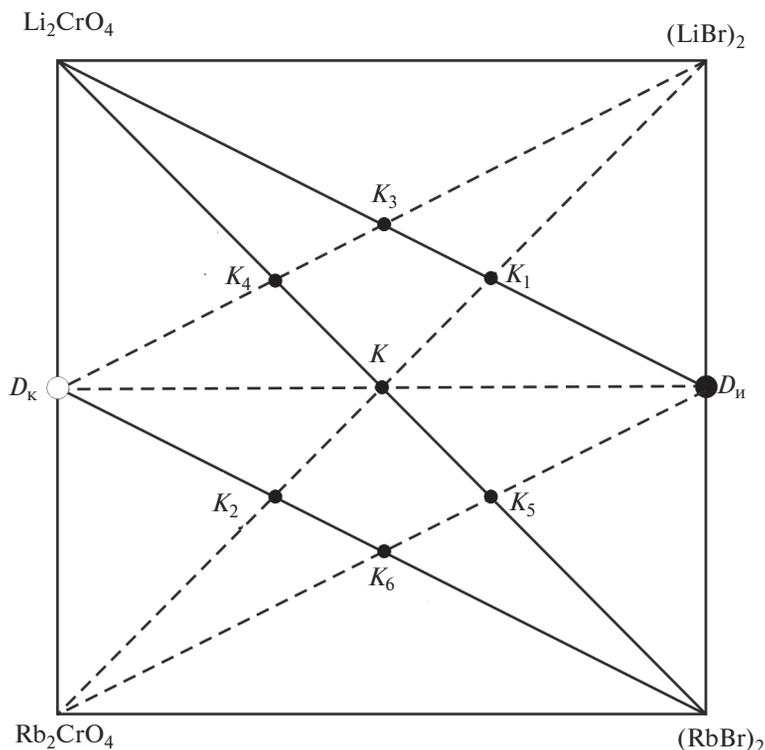
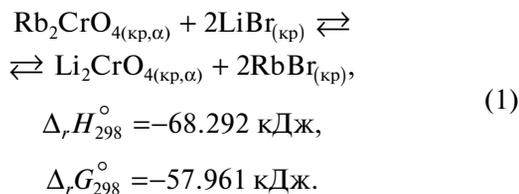


Рис. 1. Вариант термодинамического разбиения:  $D_k$  –  $\text{LiRbCrO}_4$ ,  $D_{и}$  –  $\text{LiRbBr}_2$ .

$= 411^\circ\text{C}$ , 79%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и 21%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ ,  $e_4$  602,  $t_{\text{пл}} = 602^\circ\text{C}$ , 45%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и 55%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  [23–27].

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Первый этап предполагает разбиение системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  на вторичные фазовые треугольники. Разбиение может быть проведено геометрическим и термодинамическим методами. Термодинамический вариант разбиения тройной взаимной системы включает расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции обмена при стандартных условиях (конверсионный метод [20, 28]):



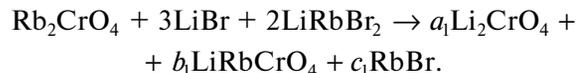
Как показывает термодинамический расчет, наиболее вероятным вариантом разбиения является приведенный на рис. 1.

Кроме приведенной реакции обмена в точке полной конверсии  $K$ , рассмотрим реакции, протекающие в тройной взаимной системе для фигуративных точек составов, отвечающих пересечению стабильной диагонали  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – $(\text{RbBr})_2$  и стабиль-

ных секущих  $D_k$ – $(\text{RbBr})_2$  и  $D_{и}$ – $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  с нестабильными секущими  $D_k$ – $(\text{LiBr})_2$ ,  $(\text{LiBr})_2$ – $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ ,  $D_{и}$ – $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  (точки эквивалентности  $K_1$ – $K_6$ ). Для приведенного варианта разбиения построено древо фаз системы (рис. 2).

Древо фаз позволяет описать химическое взаимодействие для любых смесей (включая и составы смесей точек пересечения стабильных и нестабильных секущих  $K_1$ – $K_6$ ) методом ионного баланса и дает возможность определить симплекс, в который попадает состав после расплавления и кристаллизации. Рассмотрим различные варианты описания от трех до шести исходных солей в смесях.

**Вариант 1.** Исходная смесь содержит также три соли  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 3\text{LiBr} + 2\text{LiRbBr}_2$ . Рассмотрим симплекс  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – $\text{LiRbCrO}_4$ – $(\text{RbBr})_2$  и запишем уравнение в общем виде:



Определим коэффициенты  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$  из системы уравнений

$$\begin{cases} 3a_1 + b_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_1 + c_1 = \text{Rb}^+ = 4, \quad a_1 = 8/3, \quad b_1 = -3, \quad c_1 = 7. \\ c_1 = \text{Br}^- = 7 \end{cases}$$

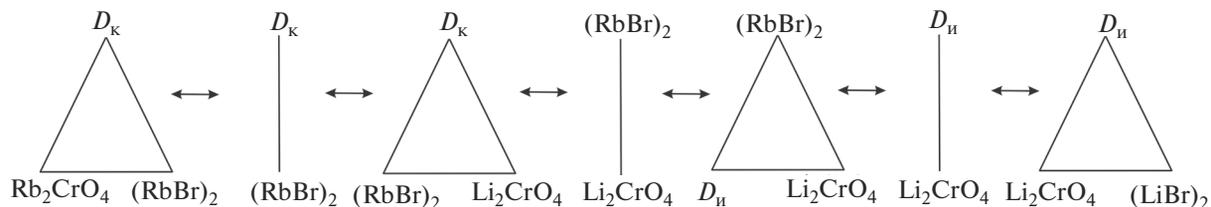


Рис. 2. Древо фаз системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+||\text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .

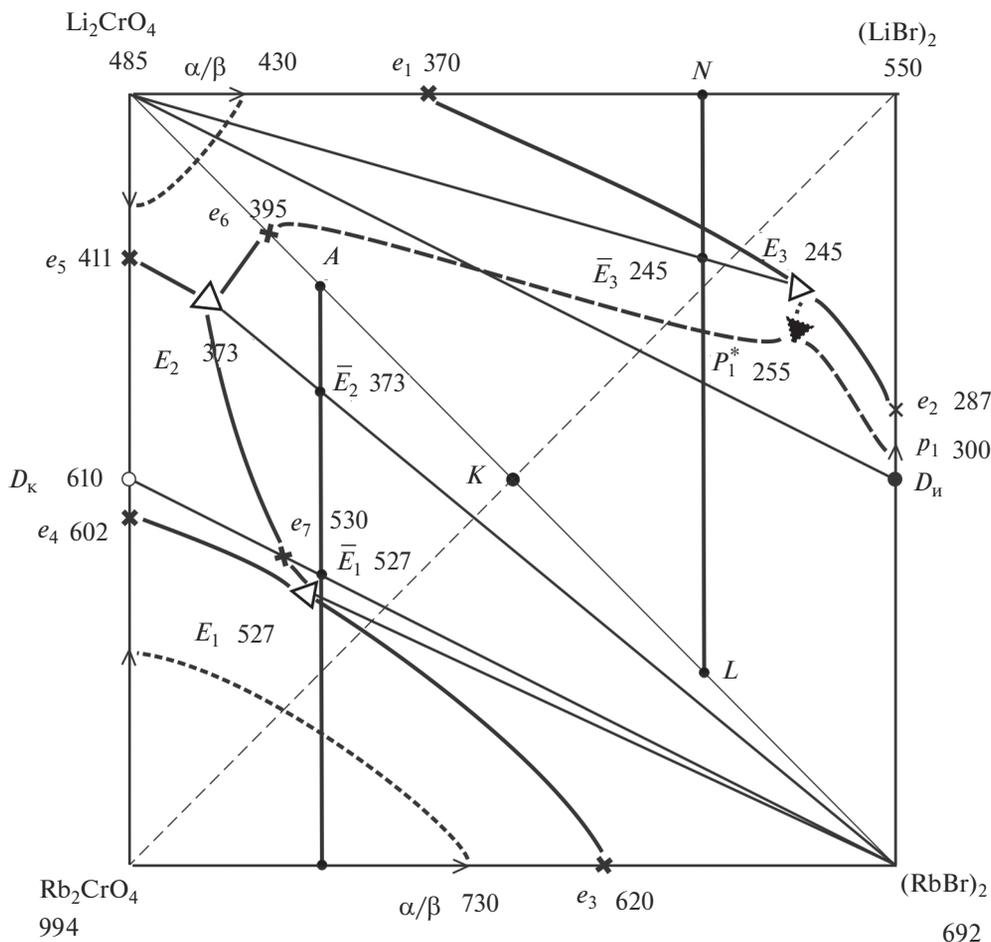
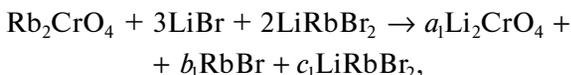


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+||\text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .

Коэффициент  $b_1 < 0$ , поэтому состав после расплавления и кристаллизации не принадлежит симплексу  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--}(\text{RbBr})_2$ . Рассмотрим симплекс  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--}(\text{RbBr})_2\text{--LiRbBr}_2$ . Уравнение в общем виде:



$$\begin{cases} 2a_1 + c_1 = \text{Li}^+ = 5 \\ b_1 + c_1 = \text{Rb}^+ = 4, \quad a_1 = 1, b_1 = 1, c_1 = 3. \\ a_1 = \text{CrO}_4^{2-} = 1 \end{cases}$$

Так как все коэффициенты положительные, то исходная смесь после плавления и кристаллизации принадлежит стабильному треугольнику  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--}(\text{RbBr})_2\text{--LiRbBr}_2$ .

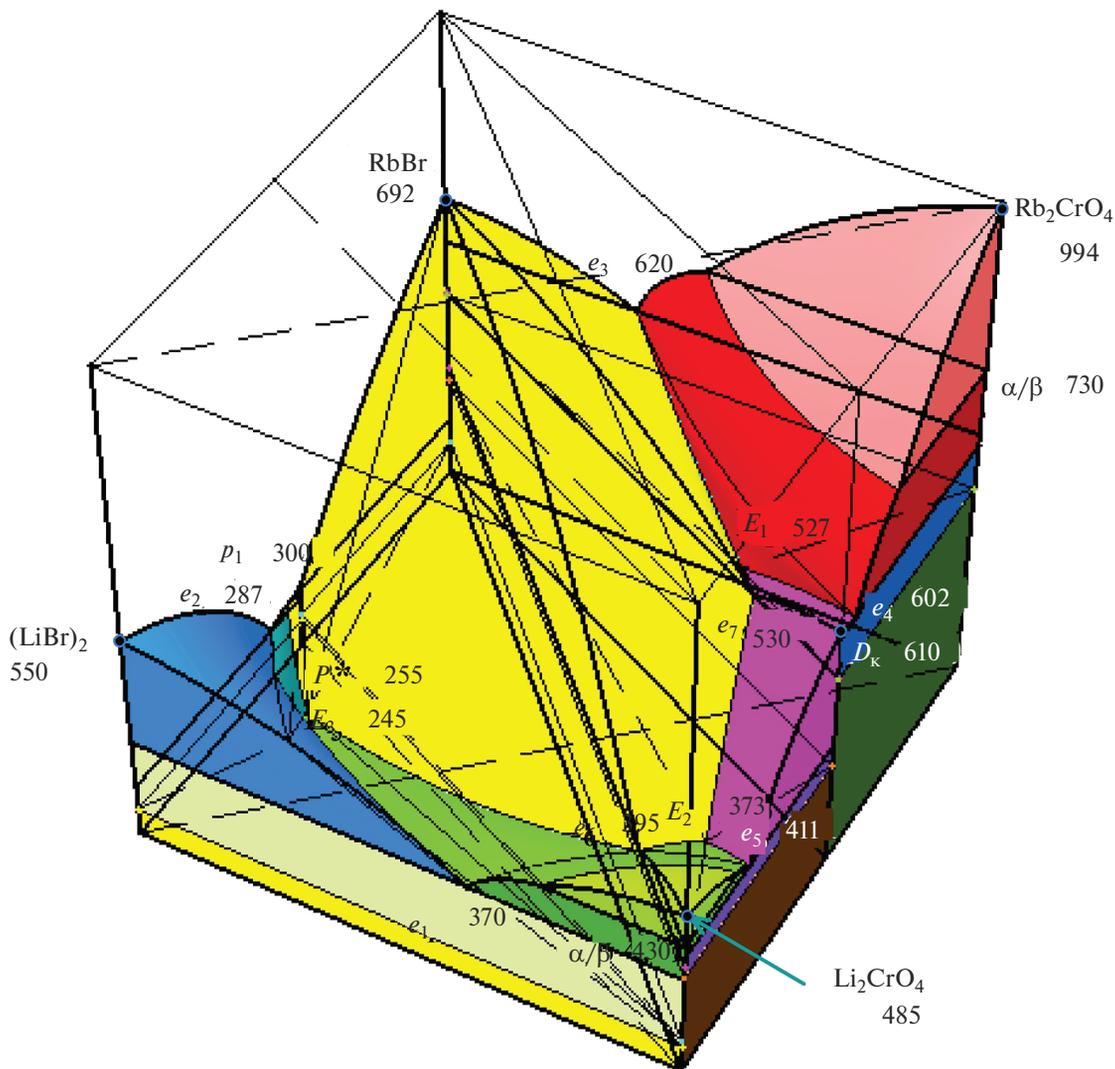
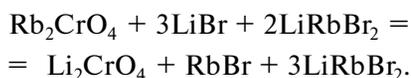
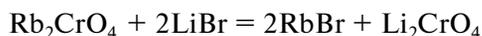


Рис. 4. Изображение 3D-модели трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (диапазон температуры 200–1000°C).

Окончательное уравнение (брутто-реакция) имеет вид:



Брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



(реакция обмена)

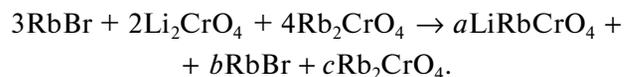


(реакция присоединения)



(накопление за счет взаимодействия).

**Вариант 2.** Возьмем три соли:  $3\text{RbBr} + 2\text{Li}_2\text{CrO}_4 + 4\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ . Рассмотрим симплекс  $D_{\text{к}} - (\text{RbBr})_2 - \text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и запишем в уравнении реакции правую часть с неопределенными коэффициентами  $a, b$  и  $c$ :



Определим коэффициенты  $a, b$  и  $c$  из системы линейных уравнений

$$\begin{cases} a = \text{Li}^+ = 4 \\ a + b + 2c = \text{Rb}^+ = 11, \quad a = 4, \quad b = 3, \quad c = 2. \\ b = \text{Br}^- = 3 \end{cases}$$

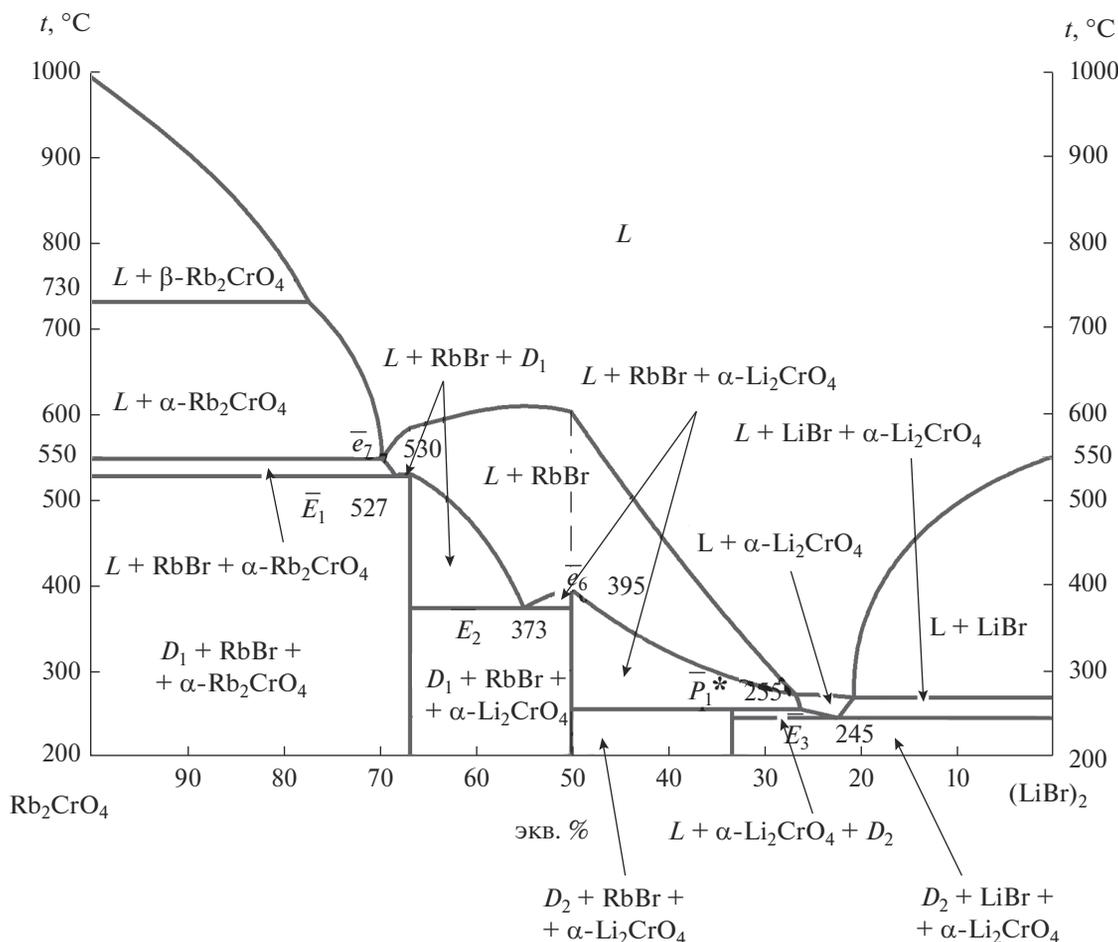
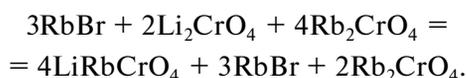
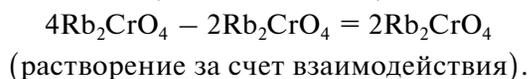
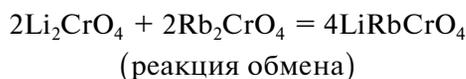


Рис. 5.  $t$ - $x$ -диаграмма политермического разреза нестабильной диагонали  $(\text{LiBr})_2$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (получена из модели).

Все коэффициенты в правой части уравнения положительные, поэтому уравнение в общем виде (брутто-реакцию) запишем как



Приведенную брутто-реакцию можно представить в виде более простых:



Аналогично можно рассматривать исходные смеси из 4–6 солей.

По данным элементов ограничения, стабильной диагонали  $(\text{LiBr})_2$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  и стабильной секущей  $D_k$ - $(\text{RbBr})_2$  (см. ниже) для изучаемой системы (рис. 3) построена трехмерная модель в про-

грамме КОМПАС 3D [31]. В плоскости  $Oxy$  модели лежит квадрат составов, по вертикальной оси аппликат откладывается температура в градусах Цельсия, рабочий диапазон температур 200–1000°C (рис. 4). Построение модели осуществляется по декартовым координатам, которые рассчитываются исходя из состава и температуры фигуративной точки. Вначале конструируется остов пространственной диаграммы, затем на боковых гранях фигуры модели строятся  $T$ - $x$ -диаграммы двойных ограничивающих систем, далее наносятся неинвариантные точки внутри фигуры, строятся линии моновариантного фазового равновесия, поверхности дивариантного равновесия [31].

В модели не учитывались полиморфные превращения соединения  $\text{LiRbCrO}_4$ , поскольку они практически не влияют на кривизну поверхности ликвидуса и их построение усложняет моделирование.

3D-модель фазового комплекса системы дает возможность прогнозировать политермические и

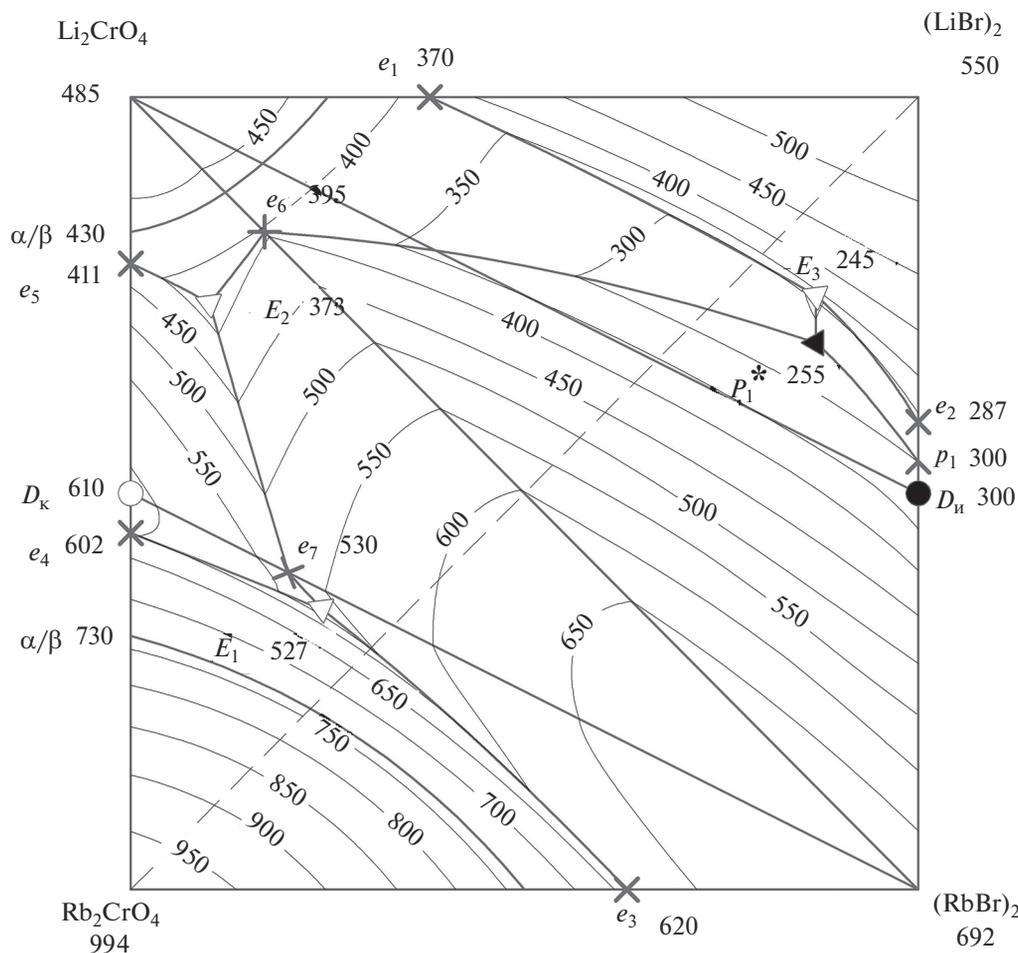


Рис. 6. Поверхность ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  (получена из модели).

изотермические сечения за счет пересечения вертикальной и горизонтальной плоскостью соответственно. На основе модели построена  $t$ - $x$ -диаграмма политермического разреза нестабильной диагонали  $(\text{LiBr})_2$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  (рис. 5). Разрез пересекает все четыре симплекса, каждый из которых характеризуется своим набором кристаллизующихся фаз, а также в разрезе фиксируются все невариантные равновесия в системе: невариантные эвтектические равновесия для стабильной диагонали  $(\text{RbBr})_2$ - $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  ( $e_6$  395) и стабильной секущей  $(\text{RbBr})_2$ - $D_{\text{к}}$  ( $e_7$  530); тройных эвтектик:  $E_3$  245,  $E_2$  373,  $E_1$  527 и тройной перитектики  $P_1$  255.

Из модели получены изотермы поверхности ликвидуса с шагом в  $50^\circ\text{C}$ , нанесенные на квадрат составов (рис. 6). Из рис. 6 видна крутизна поверхности ликвидуса.

На рис. 7 приведены изотермические сечения при 600, 500, 400,  $300^\circ\text{C}$ , полученные из модели. С

понижением температуры уменьшается область жидкости, увеличиваются, а затем уменьшаются двухфазные области сосуществования жидкости и твердой фазы, увеличиваются трехфазные области.

В солидусной области ниже эвтектической температуры для отрезков стабильной диагонали  $(\text{RbBr})_2$ - $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  и стабильной секущей  $(\text{RbBr})_2$ - $D_{\text{к}}$  фазовые равновесия описываются двумя фазами:  $\text{RbBr} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{RbBr} + D_{\text{к}}$  соответственно.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные вещества были предварительно обезвожены прокаливанием, гигроскопичные соли были переплавлены в печи, затем помещались в сухие бюксы и хранились в эксикаторах с осушителем. Квалификация исходных солей – “ч.”, содержание основного вещества не менее 99%. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА)

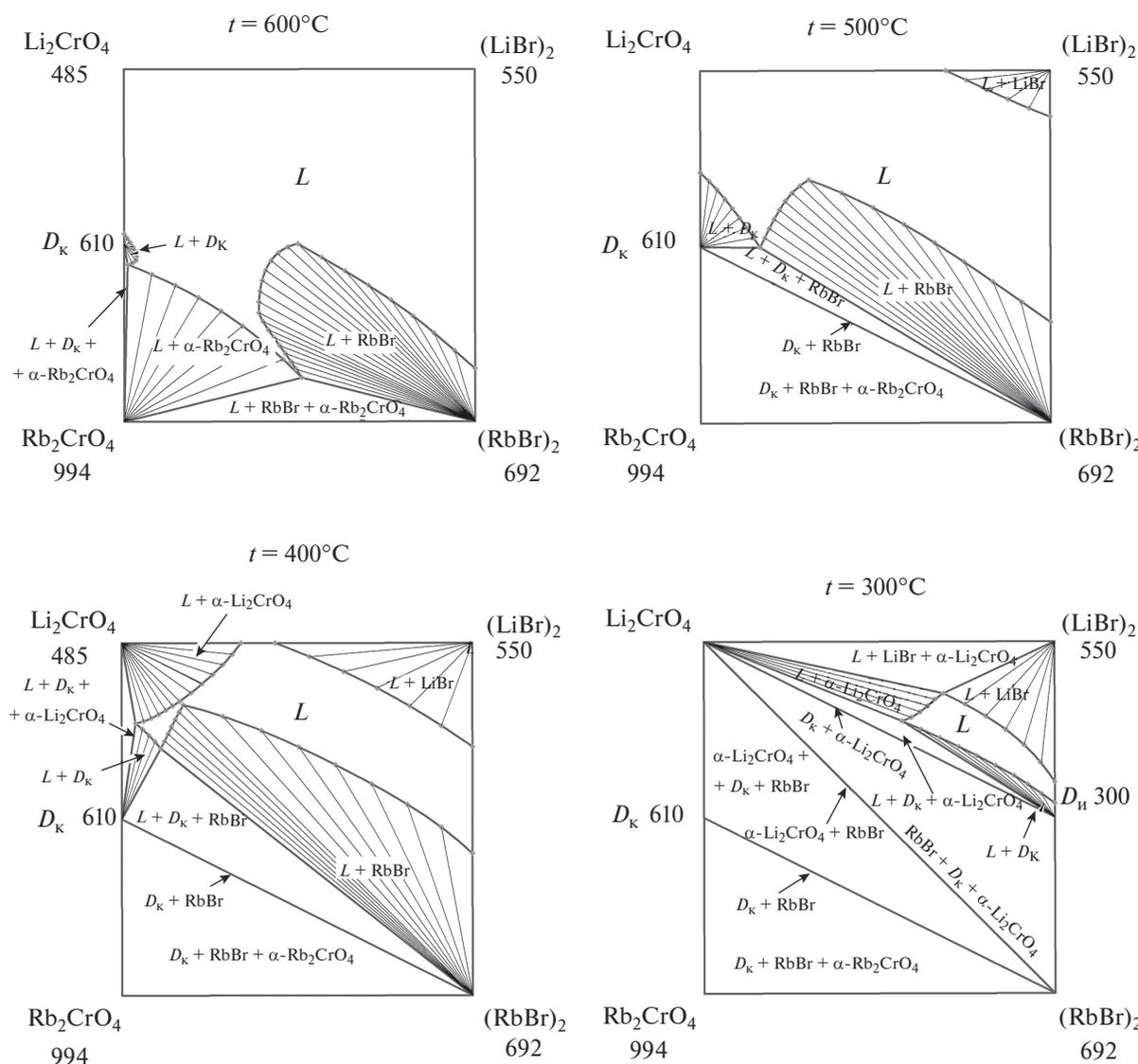


Рис. 7. Изотермические сечения трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  при 600, 500, 400 и 300°C, полученные из модели.

[32–34], кристаллизующиеся фазы идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) [35, 36].

Исследование химического взаимодействия в гомогенизированной смеси эквивалентных количеств  $\text{LiBr}$  и  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  позволило подтвердить разбиение системы (рис. 3) на вторичные фазовые треугольники.

Также подтверждением разбиения являются данные ДТА квазибинарного сечения  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - (\text{RbBr})_2$  (рис. 8) [37] и РФА. Ликвидус на  $t-x$ -диаграмме представлен тремя кривыми кристаллизации:  $\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{CrO}_4$  и  $\text{RbBr}$ . На рис. 9 пред-

ставлена рентгенограмма порошка состава, отвечающего квазидвойной эвтектике  $e_6$  395, которая содержит 17%  $\text{RbBr}$  и 83%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ .

Аналогично квазидвойной системе методом ДТА исследована стабильная секущая  $D_k - (\text{RbBr})_2$ , определена перевальная эвтектика.

Для выявления точек невариантных равновесий в фазовом треугольнике  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{Rb}_2\text{CrO}_4 - \text{RbBr}$  исследован вначале политермический разрез  $A[25\% \text{RbBr} + 75\% \text{Li}_2\text{CrO}_4] - B[25\% \text{RbBr} + 75\% \text{Rb}_2\text{CrO}_4]$ , из  $t-x$ -диаграммы которого (рис. 10) были выявлены температуры плавления тройных эвтектик и соотношения двух компонентов: хромата лития и

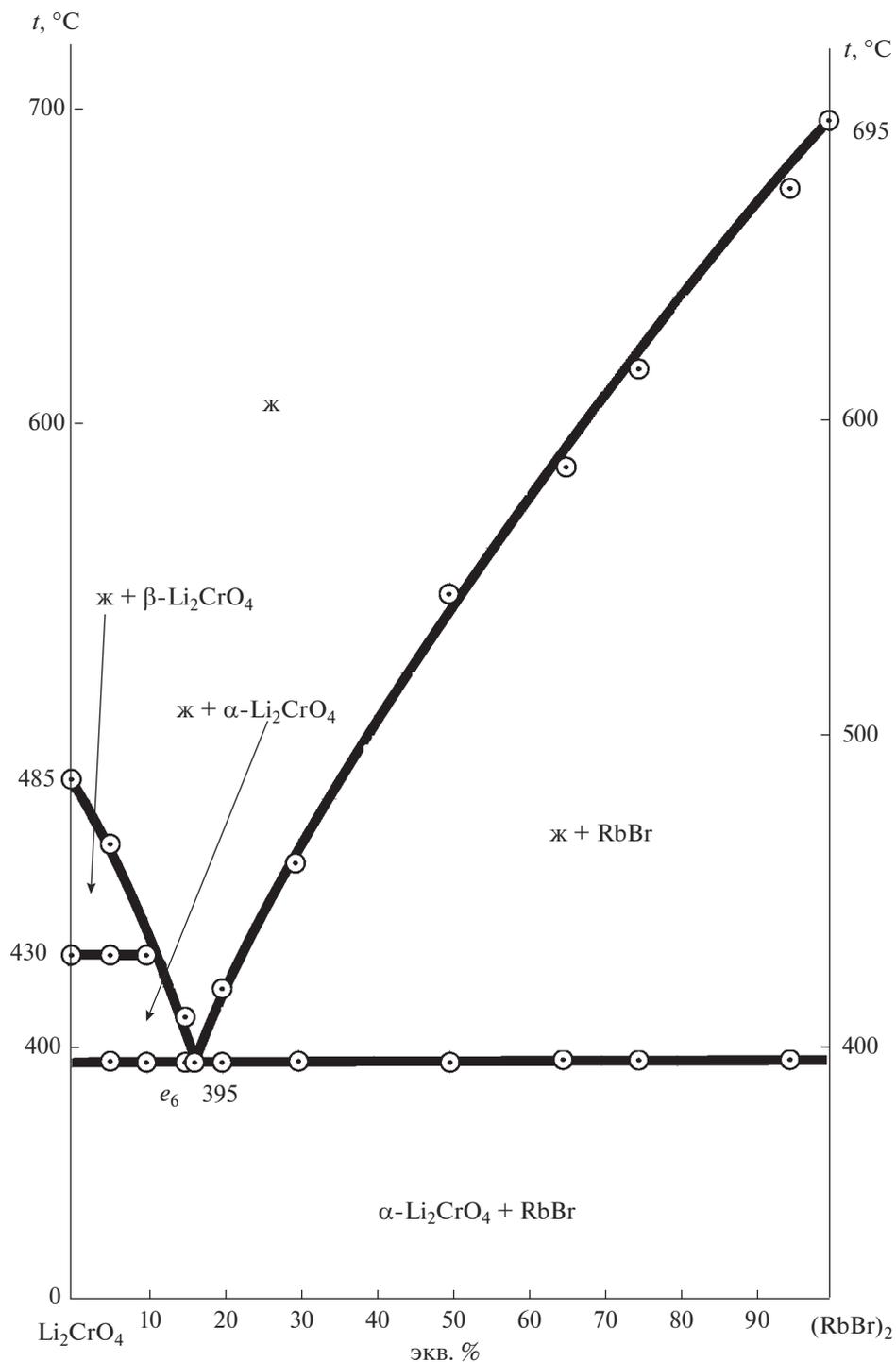


Рис. 8.  $t$ - $x$ -диаграмма квазибинарного сечения  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ -( $\text{RbBr}$ )<sub>2</sub>.

соединения  $D_k$  для  $\bar{E}_2$  373 и хромата рубидия и соединения  $D_k$  для  $\bar{E}_1$  527.

При исследовании разрезов, проходящих через проекции эвтектик и полюс кристаллизации — ( $\text{RbBr}$ )<sub>2</sub>, выявлены составы тройных эвтектик:

10%  $\text{RbBr}$ , 74%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 16%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  —  $E_2$  373 и 24.5%  $\text{RbBr}$ , 35.25%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ , 40.25%  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  —  $E_1$  527. Фазовый состав тройной эвтектики  $E_2$  373 подтвержден методом РФА. Аналогичным способом были выявлены координаты эвтектики  $E_3$  245.

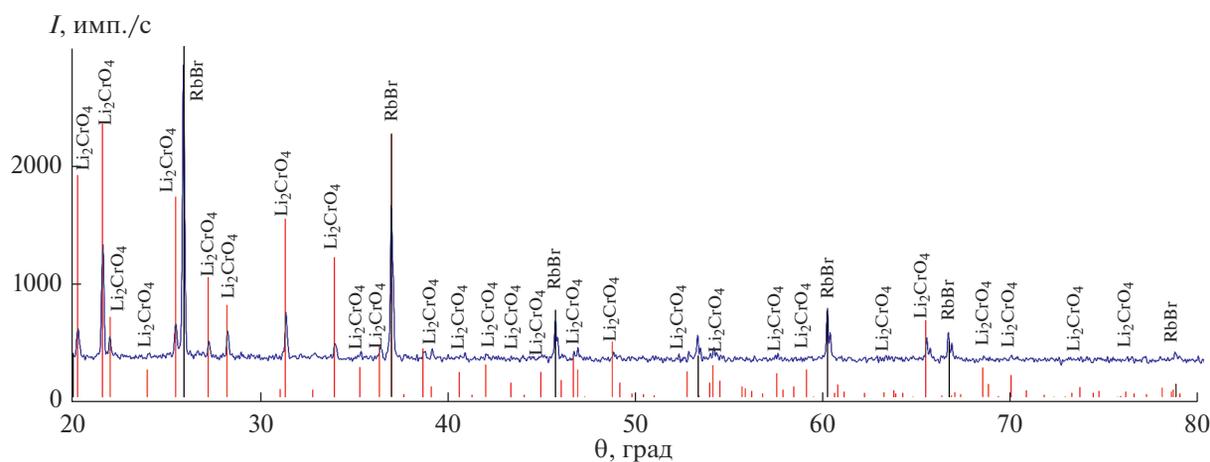


Рис. 9. Рентгенограмма смеси 17% RbBr + 83%  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ .

Таблица 1. Сравнение экспериментально полученных значений температур кристаллизации с прогнозируемыми при помощи 3D-модели для составов политермического разреза  $A-B$  системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

Образец	Состав	Температура, °C		Абсолютная ошибка, °C	Фазовая реакция
		эксперимент	моделирование		
I	RbBr – 25% $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – 62.25% $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ – 12.75%	486	491	5	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
II	RbBr – 25% $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – 60% $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ – 15%	492	498	6	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
		393	401	8	$L \rightleftharpoons \text{RbBr} + \gamma\text{-LiRbCrO}_4$
III	RbBr – 25% $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – 45% $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ – 30%	526	532	6	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
		519	521	2	$L \rightleftharpoons \text{RbBr} + \gamma\text{-LiRbCrO}_4$
IV	RbBr – 25% $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ – 49.5% $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ – 25.5%	563	574	11	$L \rightleftharpoons \text{RbBr}$
		547	552	5	$L \rightleftharpoons \text{RbBr} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки адекватности модели проведено сравнение экспериментально полученных температур фазовых переходов с прогнозируемыми при помощи модели. Для этого на политермическом разрезе  $AB$  (рис. 3) выбраны составы I–IV (см. рис. 10 и табл. 1). Отклонения значений темпера-

тур не превышают  $11^\circ\text{C}$ , в основном лежат в пределах  $5\text{--}8^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о достаточно высокой точности моделирования.

Состав тройной эвтектики  $E_3$  245 рекомендован для использования в качестве расплаваемого электролита химического источника тока.

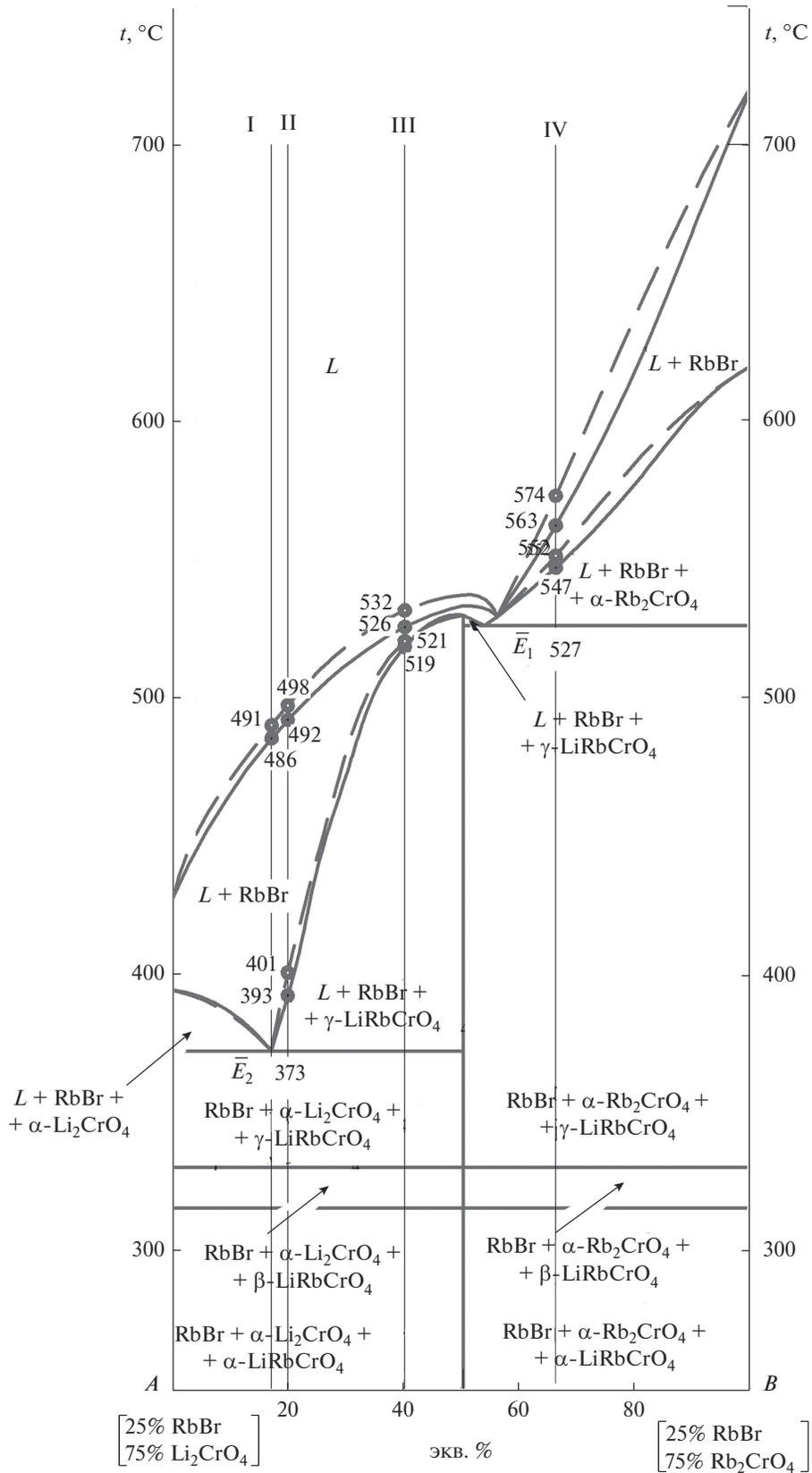


Рис. 10. Сравнение температур фазовых переходов на разрезе AB трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ , полученных экспериментальным путем (сплошные линии) и смоделированных (пунктирные линии).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые исследованы фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе  $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$ . Методом ДТА и РФА доказана правильность разбиения фазового комплекса на вторичные фазовые треугольники. Древо фаз имеет линейное строение, кристаллизующимися фазами являются фазы постоянного состава, отвечающие компонентам и соединениям системы.

В системе реализуются эвтектические и перитектические равновесия, экспериментально выявлены координаты невариантных точек. Описаны химические превращения методом ионного баланса с прогнозом кристаллизующихся фаз.

Построена 3D-модель фазового комплекса, из которой получены политермические и изотермические сечения системы, изотермы поверхности ликвидуса. Доказана адекватность 3D-моделирования для прогноза фазовых превращений в системе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ushak S., Fernández A.G., Grageda M.* Using Molten Salts and Other Liquid Sensible Storage Media in Thermal Energy Storage (TES) Systems // *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*. Woodhead Publishing Series in Energy, № 66. 2015. P. 49–63.
2. *Dinker A., Agarwal M., Agarwal G.D.* Heat Storage Materials, Geometry and Applications: A Review // *J. Energy Inst.* 2017. V. 90. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.10.002>
3. *Onar O.C., Khaligh A.* Energy Sources // *Alternative Energy in Power Electronics*. L.: Butterworths, 2015. P. 81–154.
4. *Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э., Дибиров М.А.* Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов // *Кристаллогидраты: обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. М.: ТФЦ ИВТАН СССР. 1990. № 2 (82). С. 3.
5. *Лидоренко Н.С., Мучник Г.В., Трушевский С.Н.* Аккумуляция плавлением // *Наука и жизнь*. 1974. № 3. С. 19–21.
6. *Харченко Н.В.* Индивидуальные солнечные установки. М.: Энергоатомиздат, 1991. 254 с.
7. *Ushak S., Vega M., Lovera-Copa J.A.* Thermodynamic Modeling and Experimental Verification of New Eutectic Salt Mixtures as Thermal Energy Storage Materials // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2020. V. 209. № 110475. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110475>
8. *Бараненко А.В., Кузнецов П.А., Захарова В.Ю., Цой А.П.* Применение веществ с фазовыми переходами для

аккумуляции тепловой энергии // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2018. Т. 18. № 6. С. 990–1000. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2018-18-6-990-1000>

9. *Сучков А.Б.* Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. М.: Metallurgiya, 1970. 256 с.
10. *Васько А.Т., Ковач С.К.* Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 160 с.
11. *Великанов А.А.* Электролиз сульфидных расплавов как метод переработки сырья в цветной металлургии. Электрохимия и расплавы. М.: Наука, 1974. С. 94–99.
12. *Флюсы и шлаки* // *Материалы международного семинара (Никополь, 1974)*. Киев: Наук. думка, 1975. 74 с.
13. *Beneš O., Konings R.J.M.* Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of Fluoride Salts for Nuclear Applications // *J. Fluorine Chem.* 2009. V. 130. № 1. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.014>
14. *Новиков В.М., Слесарев И.С., Алексеев П.Н.* Ядерные реакторы повышенной безопасности. М.: Энергоатомиздат, 1993. 384 с.
15. *Carlson F., Davidson J.H.* Parametric Study of Thermodynamic and Cost Performance of Thermal Energy Storage Coupled with Nuclear Power // *Energy Convers. Manage.* 2021. V. 236. P. 114054. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114054>
16. *Дёмина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Игнатьева Е.О.* Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе  $NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$  // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 6. С. 955–957. <https://doi.org/10.31857/S004445372106008X>
17. *Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Кондратьев И.М., Егорова Е.М.* Теплоаккумулирующая смесь из галогенидов и хроматов натрия // *Теплофизика высоких температур*. 2021. Т. 59. № 1. С. 82–85. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010166>
18. *Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Мусаева П.А., Кондратьев И.М., Егорова Е.М.* Фазовые равновесия в системе  $NaF-NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$  // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56. № 11. С. 1243–1251. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20110159>
19. *Харченко А.В., Гаркушин И.К., Егорова Е.М., Новиков В.А.* Электролит для химического источника тока: Пат. RU 2 768 250. БИ. № 9.
20. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием // *Изв. Сектора физ.-хим. анализа*. 1952. Т. 21. С. 228–249.
21. *Термические константы веществ*. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
22. *Термические константы веществ*. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
23. *Бурчаков А.В., Дворянова Е.М.* Анализ ряда двухкомпонентных систем  $Li_2CrO_4-M_2CrO_4$  (M=Na, K, Rb, Cs) и экспериментальное исследование системы  $Li_2CrO_4-Rb_2CrO_4$  // *Тез. докл. XXXVII Самарск. обл. студ. науч. конф.* Самара. 2011. С. 189.

24. *Ильясов И.И., Авранов М.Д., Грудянов И.И.* Ликвидус системы LiBr–RbBr // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 1. С. 232–234.
25. *Искандаров К.И., Литвинов Ю.Г., Ильясов И.И.* Тройная система Li,Rb,Cs//Br // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 7. С. 1990–1992.
26. *Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анищенко Б.В.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.
27. *Топшиноева З.Н., Бухалова Г.А., Мирсоянова Н.Н.* Двойная система RbBr–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 283.
28. *Радищев В.П.* Многокомпонентные системы: Деп. в ВИНТИ АН СССР. 1963. № 1516-63. С. 502.
29. Терминология физико-химического анализа / Под ред. Кузнецова Н.Т. М.: ЛЕНАНД, 2017. 48 с.
30. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорова Е.М., Милов С.Н.* Моделирование фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>,Sr<sup>2+</sup>||Cl<sup>-</sup>,WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21070047>
31. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н., Калинина И.П.* Модель фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>,Sr<sup>2+</sup>||WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // Бултеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 8. С. 103–115.
32. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
33. *Егунов В.П., Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В.* Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 457 с.
34. *Wagner M.* Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. East Brunswick: Hanser, 2018. P. 158–161.
35. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
36. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
37. *Kharchenko A.V., Egorova E.M., Garkushin I.K.* Study of Phase Equilibria in the Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbBr Quasi-binary System // XVI Int. conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia RTAC-2020. M. 2020. P. 97.

УДК 541.123.3

## ДРЕВО ФАЗ, ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$

© 2022 г. И. К. Гаркушин<sup>1</sup>, М. А. Сухаренко<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия\*e-mail: [sukhareno\\_maria@mail.ru](mailto:sukhareno_maria@mail.ru)

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 21.06.2022 г.

Принята к публикации 24.06.2022 г.

На основании ранее изученной трехкомпонентной оксидной системы  $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  построено древо фаз, которое имеет линейное строение и включает пять стабильных треугольников, соединенных между собой четырьмя стабильными секущими. С использованием древа фаз проведен прогноз кристаллизующихся из расплава фаз с учетом элементов ограничения, в которых образуются пять двойных соединений. Для пересечений стабильных и нестабильных секущих в точках, отвечающих эквивалентному соотношению веществ, описаны основные реакции химического взаимодействия и проведен термодинамический расчет их направления для стандартных условий. Также для произвольных сочетаний веществ от 3 до 8, входящих в систему, методом атомного баланса описано химическое взаимодействие, в результате которого выявлены симплексы, включающие смеси после расплавления и кристаллизации. Оценка взаимодействия проведена с помощью термодинамических расчетов.

**Ключевые слова:** трехкомпонентная система, оксиды, древо фаз, стабильные и нестабильные секущие, химическое взаимодействие

DOI: 10.31857/S0002337X22110045

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в различных солевых и оксидных системах изучены в работах [1–19]. Смеси на основе двойных и тройной системы имеют важное прикладное значение для моделирования и исследования технологических процессов получения периклазовых, магнезитовых, форстеритовых огнеупоров, форстеритовой и стеатитовой радиокерамики, электрокерамики. Кроме реакций образования двойных соединений и тройных смесей, в оксидных системах возможно протекание реакций обмена (метатезиса), если на смежных сторонах треугольника составов образуются двойные соединения, что аналогично взаимодействию во взаимных системах.

Система  $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  исследована в работе [20]. Однако проведено только разбиение на пять вторичных фазовых треугольников, не построено древо фаз и не осуществлен прогноз кристаллизующихся фаз. Тройные соединения в системе не образуются. Псевдобинарная эвтектика в сечении  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$  плавится при  $1910^\circ\text{C}$ . По мнению авторов [20], тройная эвтектика в фазовом треугольнике  $\text{MgSiO}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  плавится

при температуре около  $1650^\circ\text{C}$ . Полностью поверхность ликвидуса не изучена.

В настоящей работе предположено построение древа фаз, которое позволяет не только осуществить прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных треугольниках и секущих элементах тройной системы, но и описать химическое взаимодействие.

### ДРЕВО ФАЗ И ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ

Данные по фазовым соотношениям в системе  $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  приведены в работе [20] (рис. 1). По полученным данным построено древо фаз, имеющее линейное строение (рис. 2), включающее пять стабильных треугольников:  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgSiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-MgSiO}_3\text{-MgTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgSiO}_3\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgTiO}_3\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgO}$ , соединяющихся между собой четырьмя стабильными секущими  $\text{TiO}_2\text{-MgSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3\text{-MgTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgTiO}_3\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ .

Древо фаз позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах системы  $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  с учетом данных по

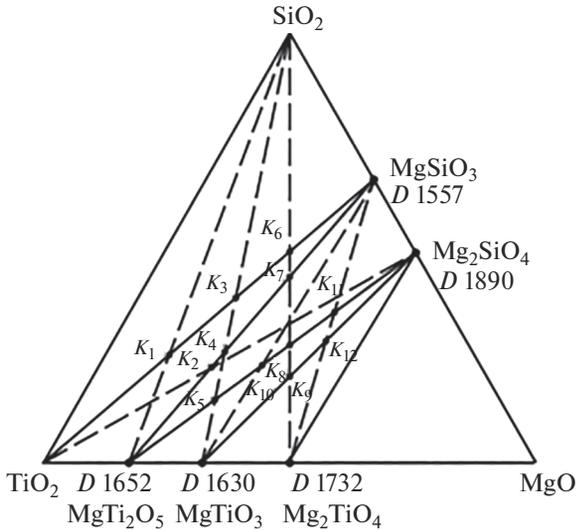


Рис. 1. Стабильный и нестабильный комплексы системы MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>.

ограничающим элементом и индивидуальным веществам (табл. 1–3) [20, 21]. Кристаллизующиеся фазы представлены в основном индивидуальными веществами, кроме Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, который образуется со стороны MgO ограниченный твердый раствор (ОТР) (табл. 3). Также Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> образует в Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ОТР до 4 мас. % Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> [20].

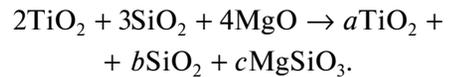
ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Основные реакции химического взаимодействия описываются в точках пересечения ста-

бильных и нестабильных секущих аналогично описанию взаимодействия во взаимных системах [22–24]. Точки пересечения *K* являются диагоналями четырехугольников в тройных системах (табл. 4) [25, 26]. В табл. 5 приведены расчетные значения энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена, протекающих в системе. Анализ табл. 5 показывает, что одной стабильной секущей может отвечать несколько нестабильных секущих (при различном соотношении нестабильных веществ). В табл. 6 стабильным секущим TiO<sub>2</sub>–MgSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub>–MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>–MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отвечают по три нестабильных секущих, а стабильной секущей MgTiO<sub>3</sub>–Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – две нестабильных секущих.

Кроме основных реакций в точках эквивалентности *K*, могут протекать реакции и фазовые превращения после расплавления и кристаллизации смесей из 3...8 соединений. Для их идентификации необходимо применить метод атомного баланса в левой и правой частях уравнений при переборе симплексов [20].

Возьмем исходную смесь оксидов в соотношении 2TiO<sub>2</sub> + 3SiO<sub>2</sub> + 4MgO и определим, в какой симплекс после расплавления и кристаллизации попадает смесь. Рассмотрим симплекс TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–MgSiO<sub>3</sub> и запишем правую часть уравнения с неизвестными коэффициентами при веществах:



Приравняем число атомов Ti, Si и Mg в левой и правой частях уравнения реакции и составим си-

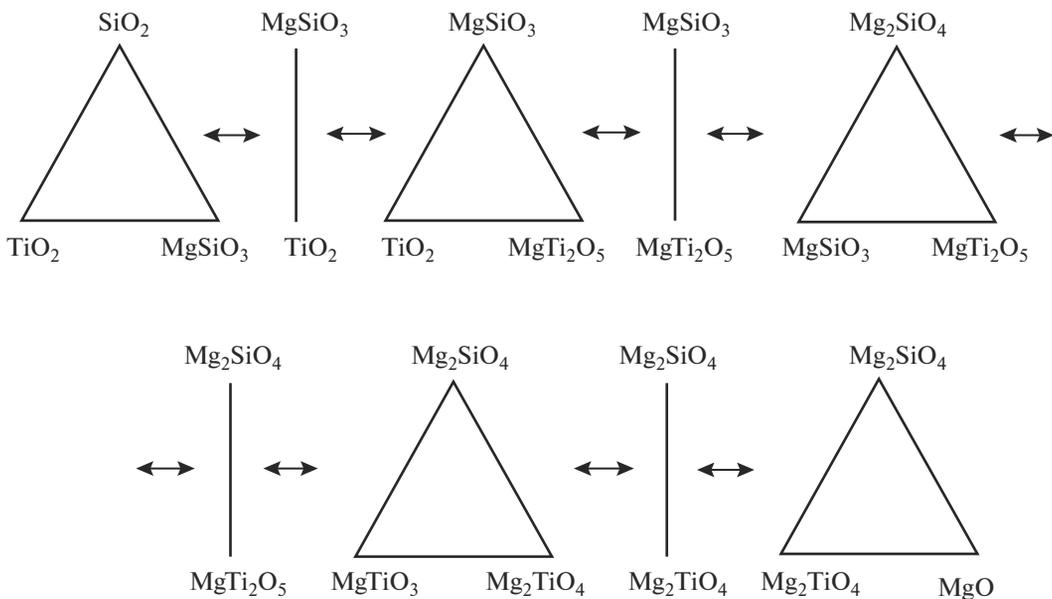


Рис. 2. Древо фаз системы MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>.

**Таблица 1.** Данные по индивидуальным веществам тройной системы MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>

Вещество	Температура плавления, °C	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль
MgO	2825 ± 25	–601.491 ± 0.292	–569.254
TiO <sub>2</sub>	1870 ± 15	–943.868 ± 0.962	–888.610
SiO <sub>2</sub>	1728	–910.940 ± 1.422	–856.669
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> ( <i>D</i> <sub>1</sub> )	1750 ± 15	–2164.000 ± 1.631	–2047.444
MgTiO <sub>3</sub> ( <i>D</i> <sub>2</sub> )	1660 ± 20	–1571.928 ± 1.464	–1483.587
MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>D</i> <sub>3</sub> )	1650 ± 20	–2507.889 ± 2.928	–2367.470 ± 3.472
MgSiO <sub>3</sub> ( <i>D</i> <sub>4</sub> )	1560 ± 5	–1548.946	–1462.098
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ( <i>D</i> <sub>5</sub> )	1887 ± 10	–2171.914 ± 2.092	–2052.929

Примечание. *D* – дистектика (соединение с конгруэнтным типом плавления).

**Таблица 2.** Данные по двухкомпонентным системам тройной системы MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> [20]

Система	Данные по невариантным точкам	
	координаты точек	фазовые равновесия
TiO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub>	<i>m</i> 1780°C, 7 мас. % SiO <sub>2</sub> ; <i>n</i> 81 мас. % SiO <sub>2</sub>	$J_m \rightleftharpoons J_n + TiO_2$
	<i>e</i> 1550°C; 89.5 мас. % SiO <sub>2</sub>	$J \rightleftharpoons SiO_2 + TiO_2$
MgO–SiO <sub>2</sub>	<i>D</i> <sub>5</sub> 1890°C	$J \rightleftharpoons Mg_2SiO_4$
	<i>p</i> <sub>1</sub> 1557°C, 62 мас. % SiO <sub>2</sub>	$J + Mg_2SiO_4 \rightleftharpoons MgSiO_3$
	<i>p</i> <sub>2</sub> 1543°C, 63.5 мас. % SiO <sub>2</sub>	$J + MgSiO_3 \rightleftharpoons SiO_2$
	<i>m</i> 1703°C	$J_m \rightleftharpoons J_n + MgO$
MgO–TiO <sub>2</sub>	<i>D</i> <sub>1</sub> (~1490...1732°C)	$J \rightleftharpoons Mg_2TiO_4$
	<i>D</i> <sub>2</sub> 1630°C	$J \rightleftharpoons MgTiO_3$
	<i>D</i> <sub>3</sub> 1652°C	$J \rightleftharpoons MgTi_2O_5$
	<i>e</i> <sub>1</sub> 1707°C, 34.5 мас. % TiO <sub>2</sub>	$J \rightleftharpoons MgO + Mg_2TiO_4$
	<i>e</i> <sub>2</sub> 1583°C, 61 мас. % TiO <sub>2</sub>	$J \rightleftharpoons Mg_2TiO_4 + MgTiO_3$
	<i>e</i> <sub>3</sub> 1592°C, 72 мас. % TiO <sub>2</sub>	$J \rightleftharpoons MgTiO_3 + MgTi_2O_5$
<i>e</i> <sub>4</sub> 1606°C, 91 мас. % TiO <sub>2</sub>	$J \rightleftharpoons MgTi_2O_5 + TiO_2$	

Примечание. *m, n* – монотектика (начало и окончание области расщепления соответственно).

**Таблица 3.** Кристаллизующиеся фазы в стабильных и секущих элементах системы MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>

Стабильная секущая	Фазы	Стабильный треугольник	Фазы
TiO <sub>2</sub> –MgSiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> , MgSiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub> –MgSiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgSiO <sub>3</sub>
MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –MgSiO <sub>3</sub>	MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgSiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> –MgSiO <sub>3</sub> –MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub> , MgSiO <sub>3</sub> , MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgSiO <sub>3</sub> –MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgSiO <sub>3</sub> , MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
MgTiO <sub>3</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgTiO <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> –MgTiO <sub>3</sub>	MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , MgTiO <sub>3</sub>
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MgTiO <sub>3</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> –Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	MgTiO <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>
		Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> –MgO	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (ОТР), MgO (ОТР)

**Таблица 4.** Элементы диаграммы, в которых протекают основные реакции

Точка диаграммы	Секущие		Четырехугольники
	нестабильные	стабильные	
$K_1$	$MgTi_2O_5-SiO_2$	$TiO_2-MgSiO_3$	$TiO_2-SiO_2-MgSiO_3-MgTi_2O_5$
$K_2$	$TiO_2-Mg_2SiO_4$	$MgTi_2O_5-MgSiO_3$	$TiO_2-MgSiO_3-Mg_2SiO_4-MgTi_2O_5$
$K_3$	$MgTiO_3-SiO_2$	$TiO_2-MgSiO_3$	$MgTiO_3-MgSiO_3-SiO_2-TiO_2$
$K_4$	$MgTiO_3-SiO_2$	$MgTi_2O_5-MgSiO_3$	$MgTiO_3-MgSiO_3-SiO_2-TiO_2$
$K_5$	$MgTiO_3-SiO_2$	$MgTi_2O_5-Mg_2SiO_4$	$MgTiO_3-MgSiO_3-SiO_2-TiO_2$
$K_6$	$Mg_2TiO_4-SiO_2$	$TiO_2-MgSiO_3$	$Mg_2TiO_4-Mg_2SiO_4-SiO_2-TiO_2$
$K_7$	$Mg_2TiO_4-SiO_2$	$MgTi_2O_5-MgSiO_3$	$Mg_2TiO_4-Mg_2SiO_4-SiO_2-TiO_2$
$K_8$	$Mg_2TiO_4-SiO_2$	$MgTi_2O_5-Mg_2SiO_4$	$Mg_2TiO_4-Mg_2SiO_4-SiO_2-TiO_2$
$K_9$	$Mg_2TiO_4-SiO_2$	$MgTiO_3-Mg_2SiO_4$	$Mg_2TiO_4-Mg_2SiO_4-MgSiO_3-MgTiO_3$
$K_{10}$	$MgTiO_3-MgSiO_3$	$MgTi_2O_5-Mg_2SiO_4$	$MgTiO_3-Mg_2SiO_4-MgSiO_3-MgTi_2O_5$
$K_{11}$	$Mg_2TiO_4-MgSiO_3$	$MgTi_2O_5-Mg_2SiO_4$	$Mg_2TiO_4-Mg_2SiO_4-MgSiO_3-MgTi_2O_5$
$K_{12}$	$Mg_2TiO_4-MgSiO_3$	$MgTiO_3-Mg_2SiO_4$	$Mg_2TiO_4-Mg_2SiO_4-MgSiO_3-MgTiO_3$

**Таблица 5.** Тепловые эффекты и энергии Гиббса реакций для смесей, отвечающих точкам эквивалентности  $K$ 

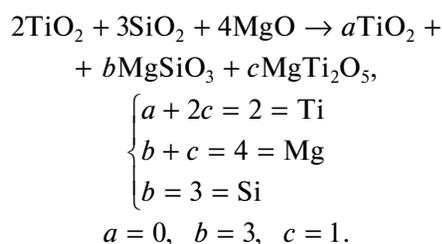
Точка конверсии	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж	$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж
$K_1$	+17.853	+15.179
$K_2$	+28.150	+0.581
$K_3$	-9.946	-10.452
$K_4$	-2.033	-5.725
$K_5$	+10.960	+2.648
$K_6$	-55.880	-52.024
$K_7$	-93.907	-88.869
$K_8$	-166.760	-133.944
$K_9$	-76.830	-68.546
$K_{10}$	+12.999	+8.873
$K_{11}$	-72.793	-45.075
$K_{12}$	-30.896	-26.974

стему линейных уравнений для определения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$ :

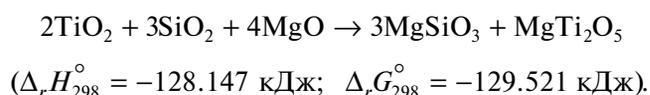
$$\begin{cases} a = 2 = \text{Ti} \\ b + c = 3 = \text{Si} \\ c = 4, \\ a = 2, \quad c = 4, \quad b = -1. \end{cases}$$

Так как  $b = -1$ , то смесь после расплавления и кристаллизации не принадлежит фазовому треугольнику  $TiO_2-SiO_2-MgSiO_3$ .

Рассмотрим симплекс  $TiO_2-MgSiO_3-MgTi_2O_5$  и проведем аналогичное описание:



Отрицательных коэффициентов нет, поэтому уравнение в окончательном виде можно записать как



**Таблица 6.** Стабильные и нестабильные секущие

Стабильные секущие	Нестабильные секущие и соотношение веществ
TiO <sub>2</sub> –MgSiO <sub>3</sub> (K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> )	SiO <sub>2</sub> –MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	SiO <sub>2</sub> –MgTiO <sub>3</sub>
	(2) SiO <sub>2</sub> –Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>
MgSiO <sub>3</sub> –MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (K <sub>4</sub> , K <sub>5</sub> , K <sub>6</sub> )	(2) TiO <sub>2</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	(2) MgTiO <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>
	(2) Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –(3) SiO <sub>2</sub>
MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (K <sub>7</sub> , K <sub>8</sub> , K <sub>9</sub> , K <sub>10</sub> )	(4) MgTiO <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>
	(2) MgTiO <sub>3</sub> –MgSiO <sub>3</sub>
	(2) Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –(3) SiO <sub>2</sub>
	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –MgSiO <sub>3</sub>
MgTiO <sub>3</sub> –MgSiO <sub>4</sub> (K <sub>11</sub> , K <sub>12</sub> )	(2) Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –SiO <sub>2</sub>
	Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> –MgSiO <sub>3</sub>

Проверяем правильность написания по числу атомов кислорода в левой и правой частях уравнения реакции: 14 = 14.

Таким образом, после расплавления и кристаллизации конечная смесь расположена на стабильной секущей MgSiO<sub>3</sub>–MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Древо фаз системы позволило провести прогноз кристаллизующихся после расплавления и кристаллизации фаз. Стабильным секущим отвечает несколько нестабильных секущих (табл. 6).

Как видно из табл. 6, стабильной секущей MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> отвечают четыре нестабильных секущих. Двум стабильным секущим TiO<sub>2</sub>–MgSiO<sub>3</sub> и MgSiO<sub>3</sub>–MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отвечают по три нестабильных секущих, а стабильной секущей MgTiO<sub>3</sub>–MgSiO<sub>4</sub> соответствуют две нестабильные секущие.

Как видно из табл. 5, реакции в смесях, соответствующих точкам эквивалентности K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>5</sub>, K<sub>10</sub>, практически невозможны, так как для стандартных значений энергии Гиббса Δ<sub>r</sub>G<sub>298</sub><sup>0</sup> > 0.

Не все возможные пересечения стабильных и нестабильных секущих могут быть описаны реакциями химического взаимодействия.

Энергия Гиббса Δ<sub>r</sub>G<sub>298</sub><sup>0</sup> смесей, отвечающих точкам эквивалентности K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>, больше нуля. Однако, как отмечается в работе [20], секущая TiO<sub>2</sub>–MgSiO<sub>3</sub> является настолько стабильной, что TiO<sub>2</sub> и MgSiO<sub>3</sub> не реагируют между собой и при давлении 1.5 ГПа. Поэтому при высоких тем-

пературах вполне осуществимы реакции для смесей, отвечающих точкам K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>.

Используя метод атомного баланса, можно определять принадлежность сплавов из 3–8 исходных смесей после расплавления и кристаллизации к какому-либо стабильному симплексу системы. Таким образом, показана возможность синтеза стабильного сочетания фаз из исходных соединений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено фазовое древо системы MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>, имеющее линейное строение и включающее пять стабильных треугольников, соединяющихся между собой четырьмя стабильными секущими. На основании древа фаз проведен прогноз кристаллизующихся фаз и описаны основные реакции как для точек пересечения стабильных и нестабильных секущих, так и для различных сочетаний исходных веществ методом атомного баланса. Используя данный метод, можно проводить корректировку шихты из оксидов, двойных оксидов при определении смеси после расплавления и кристаллизации в соответствующем стабильном треугольнике.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ilatovskaja M., Saenko I., Savinykh G.* Experimental Study of Phase Equilibria in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub>

- System and Thermodynamic Assessment of the Binary MgO–TiO<sub>2</sub> system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 11. P. 5198–5218.
2. Guo C.H., Zhang Y.X. Multicomponent Diffusion in Silicate Melts: SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–CaO–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O System // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 259. P. 412–412.
  3. Федоров П.П. Фазовые диаграммы систем дифторида свинца с трифторидами редкоземельных элементов // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 250–258.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070>
  4. Шестаков В.А., Косьяков В.И. Особенности трансформации фазовой диаграммы трехкомпонентной системы со стехиометрическими соединениями при изменении параметров ее состояния // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 377–381.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030168>
  5. Shi J.J., Chen M., Santoso I. 1250°C Liquidus for the CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> System in Air // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
  6. Shi J.J., Chen M., Wan X.B. Phase Equilibrium Study of the CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> System at 1300°C and 1400°C in Air // *J. Mater.* 2020. V. 72. № 9. P. 3204–3212.
  7. Юрченко Д.А., Евстропьев С.К., Шашкин А.В. и др. Модифицирование MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> стекла диффузией серебра для формирования люминесцентных молекулярных кластеров // *Докл. Рос. акад. наук. Химия, науки о материалах.* 2021. Т. 499. № 1. С. 40–44.  
<https://doi.org/10.31857/S2686953521040099>
  8. Nurgali N., Sariev O., Mukhambetkaliyev A., Momenov B., Kuandykova A., Abdrashev R. Phase Composition Of Titanium-Containing Raw Materials Depending on its Titanium Oxide Content // *Metalurgija (Zagreb, Croatia).* 2021. V. 60. № 3–4. P. 374–376.
  9. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Состояние кристаллической структуры Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, предшествующее фазовому переходу I рода // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 278–282.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20020025>
  10. Бушуев Н.Н., Егорова А.Н., Тюльбенджян Г.С. Система KLa(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–CaSO<sub>4</sub> // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 150–153.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020044>
  11. Гаматаева Е.Ю., Курбанова С.Н., Гасаналиев А.Н. и др. Фазовые равновесия в системе LiCl–LiVO<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 145–150.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20020050>
  12. Нипан Г.Д., Корнилов Д.Ю. Фазовые равновесия в системе Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ni–CO–O // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 8. С. 854–859.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20070118>
  13. Базарова Ж.Г., Логвинова А.В., Базаров Б.Г. Фазообразование в системах Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–ZR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R – Al, Fe, Cr, Y) // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 12. С. 1350–1355.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120040>
  14. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В. Фазовые равновесия в системе NaF–NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 11. С. 1243–1251.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20110159>
  15. Асадов М.М., Ахмедова Н.А., Мамедова С.Р. и др. Фазовые равновесия и электрические свойства образцов Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–YB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. № 7. С. 974–981.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20070016>
  16. Огарков А.И., Восков А.Л., Ковалев И.А. и др. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе U–Zr–N // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 8. С. 829–837.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080236>
  17. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>–</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2–</sup> // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 12. С. 1337–1343.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
  18. Сухаренко М.А., Гаркушин И.К., Зубкова А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>–</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 8. С. 852–860.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080303>
  19. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе Cd–Ga–As–Te // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 12. С. 1281–1285.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21120125>
  20. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
  21. Термические константы веществ. База данных / Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (дата обращения: 06.06.2022).
  22. Радищев В.П. Многокомпонентные системы / Под ред. Перельман Ф.М. М.: ИОНХ АН СССР, 1964. 502 с.
  23. Сечной А.И., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие. Самара: СамГТУ, 1999. 116 с.
  24. Сечной А.И. Моделирование равновесного состояния смесей фаз многокомпонентных физико-химических систем: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск. 2003. 39 с.
  25. Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем. М.: МФТИ, 2006. 332 с.
  26. Garkushin I.K., Lavrenteva O.V., Shterenberga A.M. Forecast of Crystallizing Phases and Description of the Chemical Interaction in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–MgO System // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 6. P. 622–629.

УДК 536546621

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФТОРФЛОГОПИТА В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. А. Р. Качин<sup>1</sup>, \*, В. Э. Лорян<sup>1</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: kachin@ism.ac.ru

\*\*e-mail: loryan@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

В работе исследованы закономерности горения смесей, используемых для синтеза слюды на основе фторфлогопита, с различным содержанием оксида магния. Синтез проводили в атмосферных условиях с использованием минерального сырья. Исходные смеси  $\text{SiO}_2 + \text{Mg} + \text{MgO} + \text{Al} + \text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{KClO}_4$  при различном соотношении компонентов сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 23 и высотой 60–70 мм. Исследованы зависимости скорости, температуры горения и величины выброса (потери массы) реакционной смеси от содержания оксида магния в исходной смеси. Установлено, что с увеличением содержания  $\text{MgO}$  в исходной смеси до ~19% скорость горения уменьшается от 3.5 до 0.5 см/с, а температура горения – от 1400 до 700°C, при этом потеря массы реагирующей смеси уменьшаются до 2%. Исследованы структура и состав синтезированного материала. Определено соотношение реагентов, позволяющее синтезировать материал на основе фторфлогопита. Синтезирован материал на основе калий-натриевого фторфлогопита состава  $\text{KMg}_{2.75}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}\text{F}_2\text{--Na}_4\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ .

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), фторфлогопит, минеральное сырье, температура горения, скорость горения, фазовый состав, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X22110069

### ВВЕДЕНИЕ

В природе слюда образуется либо из силикатного расплава (магмы), либо из горячих водных растворов при высоких или сверхвысоких давлениях [1]. По химическому составу выделяют алюминиевые, магнезиально-железистые и литиевые слюды. Флогопит – калиймагниева слюда – относится к магнезиально-железистым слюдам, является минералом класса силикатов и соответствует формуле  $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$ . Фторфлогопит образуется при замене гидроксила  $\text{OH}$  на  $\text{F}$  и имеет формулу  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ .

Впервые фторфлогопит был синтезирован из расплава К.Д. Хрущовым в 1887 году [2]. Метод синтеза слюд под атмосферным давлением разработан П.Д. Григорьевым. Была получена синтетическая слюда, которая морфологически не отличается от природной, но по своим качествам значительно ее превосходит [3]. Материал обладает достаточно высокой химической и термической стойкостью, легко обрабатывается на металлорежущих станках [4], изделия из него спо-

собны работать в среде агрессивных движущихся расплавов цветных металлов [5, 6].

Титаномагниевые сплавы, широко востребованные авиационной промышленностью, получают в основном методом электролиза. Используемые промышленные материалы для производства футеровок электролизеров не в полной мере удовлетворяют требованиям магниевого производства как по качеству продукта, так и по техническим параметрам оборудования [7]. Быстрый износ футеровок электролизеров не позволяет существенно повысить их производительность, качество производимого магния и сплавов на его основе.

Возросший интерес исследователей и компаний производителей титаномагниевого сплава к проблеме фторфлогопита основан не только на уникальных свойствах материала, позволяющего существенно увеличить срок службы электролизера, но и на перспективе создания современной промышленной технологии синтеза и производства изделий из фторфлогопита [8–11].

В производстве цветных металлов, при температурах около 1000°C, применяются синтетические материалы на основе фторфлогопита  $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$ , которые получают путем пирогенного синтеза кристаллизацией их из расплавов [12–14] с последующей механической обработкой рабочей поверхности, а также путем гидротермального синтеза. Гидротермальный синтез требует определенного подбора шихтовых составов из-за различного растворения в воде некоторых компонентов и возможной гидратации составляющих оксидов, кроме того, высокие температуры синтеза при наличии паров воды приводят к повышению давления в закрытых системах.

При получении искусственной слюды ее кристаллизацией из расплава даже значительные отклонения от стехиометрического состава в расплаве не препятствуют кристаллизации в основном фторфлогопита [4].

Во фторфлогопитах возможна гомо- и гетеро-валентная замена иона  $\text{K}^+$  на ионы щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) [4, 12]. Сорбционные свойства модифицированных алюмосиликатов [15–17], совместно с возможностью синтеза в зоне горения пористых продуктов, позволяют применять такие материалы для решения проблемы иммобилизации ядерных отходов.

Пористые материалы слюдокристаллической структуры способны работать в качестве фильтров-мембран для очистки жидкостей и технологических газов от дисперсных микропримесей, в частности водопроводной воды [18, 19].



В результате сгорания этой смеси получали плавный продукт. Агрегатное состояние вещества в волне горения в смесях с высоким содержанием энергетической добавки можно изменять путем замены  $\text{Mg}$  на  $\text{MgO}$  при сохранении количества магния в исходной смеси. С увеличением содержания  $\text{MgO}$  в исходной смеси температура горения смеси понижается, что приводит к изменению фазового состава синтезированного материала.

В исходную смесь вводили оксид магния в соотношении 1 : 1.66, т.е. 1 г магния заменяли на 1.66 г оксида.

Фазовый состав продукта определяли с помощью дифрактометра ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Для уточнения использовались структурные

Возможность синтеза слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита с использованием энергетической добавки в режиме горения в атмосферных условиях показана авторами [20, 21]. Определены условия, позволяющие проводить синтез фторфлогопитов с плавлением конечного продукта в волне горения и без плавления.

Известно, что жидкотекучесть существенно влияет на процесс формирования отливок. Литейные свойства силикатных расплавов типа петруггических существенно зависят от влияния отдельных оксидов на их гомогенность. Так, оксид магния, с одной стороны, способствует разрыву кремнекислородных комплексов и тем самым снижает вязкость расплава, с другой – введение больших количеств оксида магния осложняет процесс получения однородного расплава [3].

Цель настоящей работы – поиск составов исходных смесей, содержащих оптимальное количество оксида магния, способствующего стабилизации процесса синтеза (горения), для формирования заданного состава целевого продукта.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов в экспериментах использовали кварцевый песок ( $\text{SiO}_2$ ) с размером частиц менее 50 мкм, алюминий ПАД-1, магний МПФ-3.

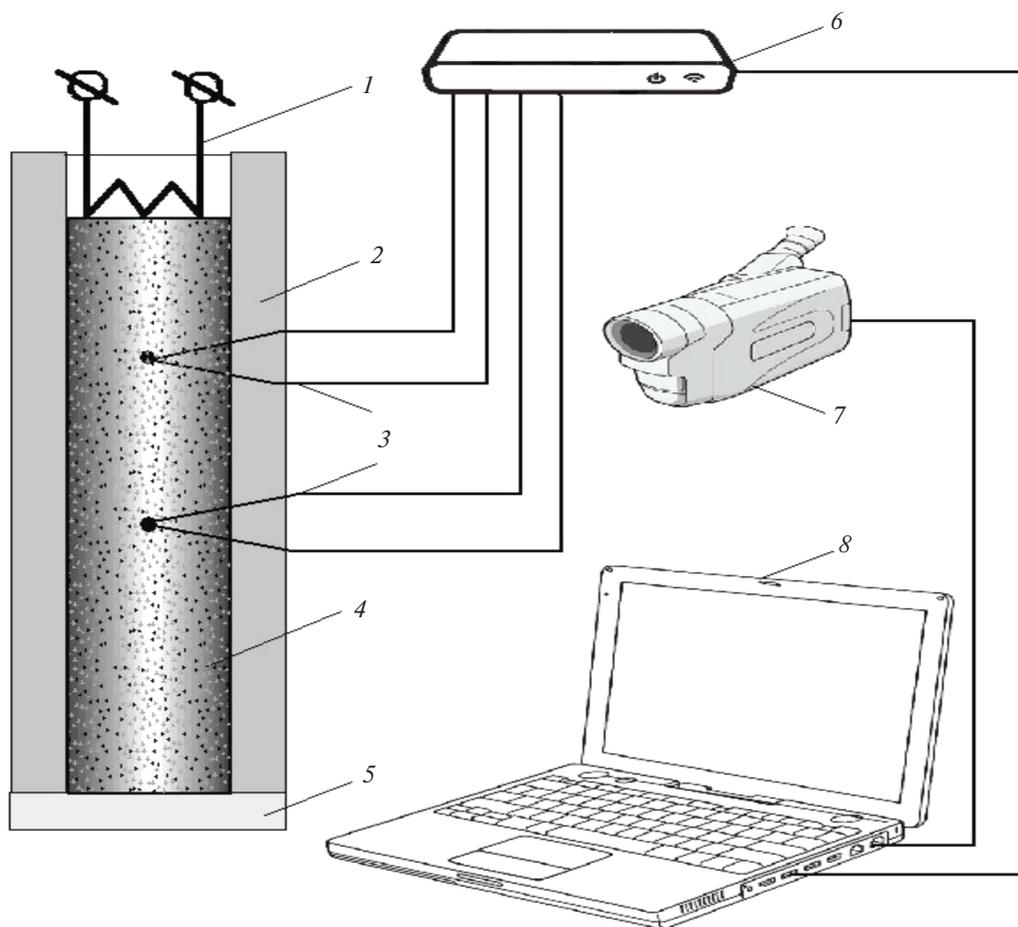
В качестве источника фтора использовали криолит технический ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) марки КП, энергетическая добавка – перхлорат калия ( $\text{KClO}_4$ ) квалификации “ч.” и оксид магния ( $\text{MgO}$ ) “ч”. Для синтеза фторфлогопита использовали исходную смесь со следующим соотношением компонентов (мас. %):

данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database.

Синтез проводили на воздухе при атмосферном давлении в кварцевых стаканчиках с внутренним диаметром 23 мм, высотой 60–70 мм. Плотность засыпки составляла ~1.2–1.3 г/см<sup>3</sup>. Инициирование реакции осуществляли с помощью вольфрамовой спирали.

В экспериментах регистрировали: скорость и температуру горения в зависимости от содержания оксида магния в исходной смеси, величину выброса ( $\eta$ ) смеси при горении, полагая, что в процессе горения выбрасывается только реагирующая смесь. Величину выброса определяли по формуле

$$\eta = [(M_{\text{исх}} - M_{\text{к}}) / M_{\text{о}}] \times 100\%,$$



**Рис. 1.** Схема эксперимента: 1 – вольфрамовая спираль, 2 – кварцевая оболочка, 3 – термопара, 4 – насыпной образец, 5 – бумажное доннышко, 6 – температурный регистратор, 7 – цифровая видеокамера, 8 – компьютер.

где  $M_{исх}$  – масса сборки (стакан + исходная смесь) до синтеза,  $M_k$  – масса сборки после синтеза,  $M_0$  – масса исходной смеси.

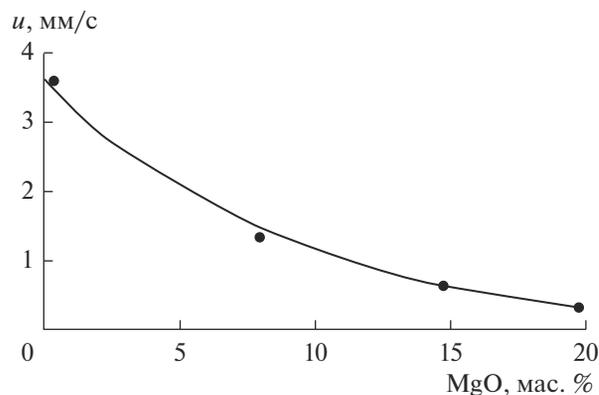
Температуру и скорость горения измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар (ВР20/ВР5) толщиной 100 мкм с преобразованием сигнала через АЦП QMBox и выводом на компьютер (рис. 1). Термопары располагались на расстоянии 2 см на глубине ~5 мм.

Количественный элементный состав материала определяли с помощью автоэмиссионного сканирующего микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс горения смесей в атмосферных условиях сопровождается диспергированием реагирующего вещества, обусловленным расширением об-

разующихся в процессе горения газов. В исследуемых смесях, содержащих до ~19.0% MgO, фронт горения распространяется стабильно. При увели-



**Рис. 2.** Влияние содержания MgO в исходной смеси на скорость горения.

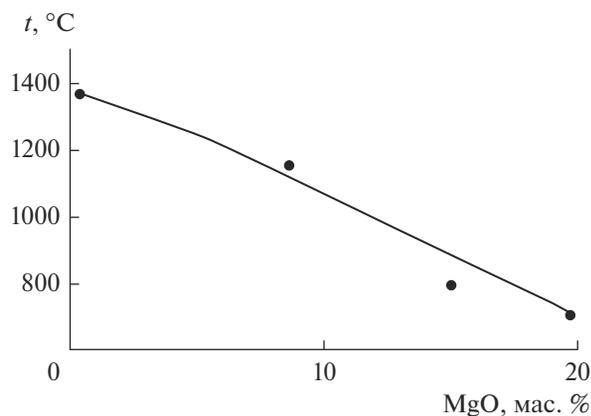


Рис. 3. Влияние содержания MgO в исходной смеси на температуру горения.

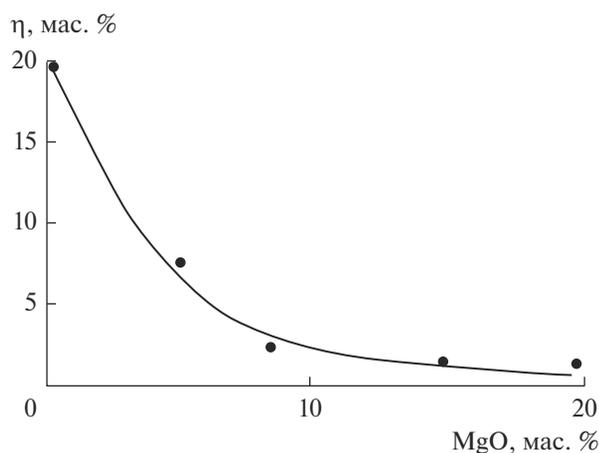


Рис. 4. Влияние содержания MgO в исходной смеси на величину выброса.

чении содержания MgO свыше ~20% происходит затухание образцов.

На рис. 2 представлена зависимость скорости горения смеси от содержания оксида магния в исходной смеси при эквивалентной замене магния на его оксид. Так, в точке “0” содержание Mg в смеси составляет 19.3 мас. %, а MgO – 0 мас. %, а в точке ~“19%” содержание Mg составляет ~4.0 мас. %, а содержание MgO ~19 мас. %.

Результаты измерения температуры процесса при замене магния на его оксид представлены на рис. 3. Видно, что температура горения с увеличением содержания MgO в смеси уменьшается практически вдвое: от ~1400 до ~700°C.

Влияние содержания MgO в исходной смеси на величину выброса при горении представлено на рис. 4. Видно, что при содержании оксида магния в смеси свыше 10% величина выброса уменьшается на порядок и процесс протекает практически без потерь реагирующего вещества.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 5), был синтезирован продукт на основе калий-натриевого фторфлогопита состава:  $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$  с моноклинной решеткой (пр. гр. C) и  $\text{KMg}_{2.75}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}\text{F}_2$  с моноклинной решеткой (пр. гр. C2/m).

Сравнение межплоскостных расстояний фаз в исследуемом образце с табличными данными возможно только на основе трех отражений (табл. 1), т.к. на остальные накладываются отражения примесных фаз.

При малом содержании оксида магния в исходной смеси образуется плавный продукт, при большом – пористый (рис. 6). На рис. 7 представ-

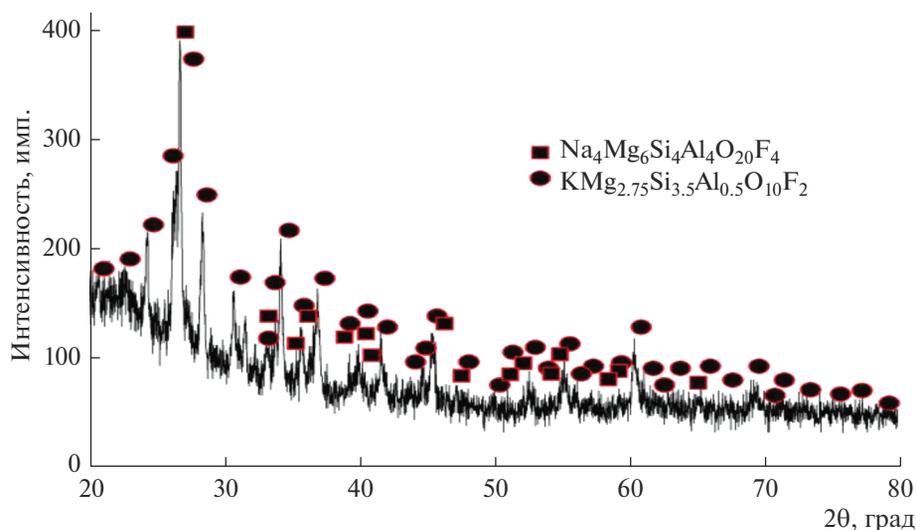


Рис. 5. Рентгенограмма материала, синтезированного из смеси, содержащей ~19 мас. % MgO.

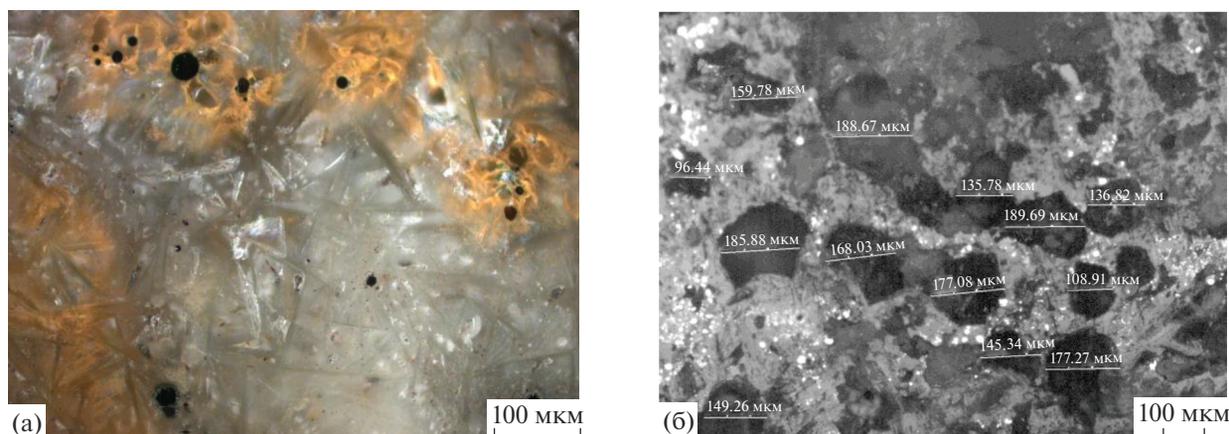
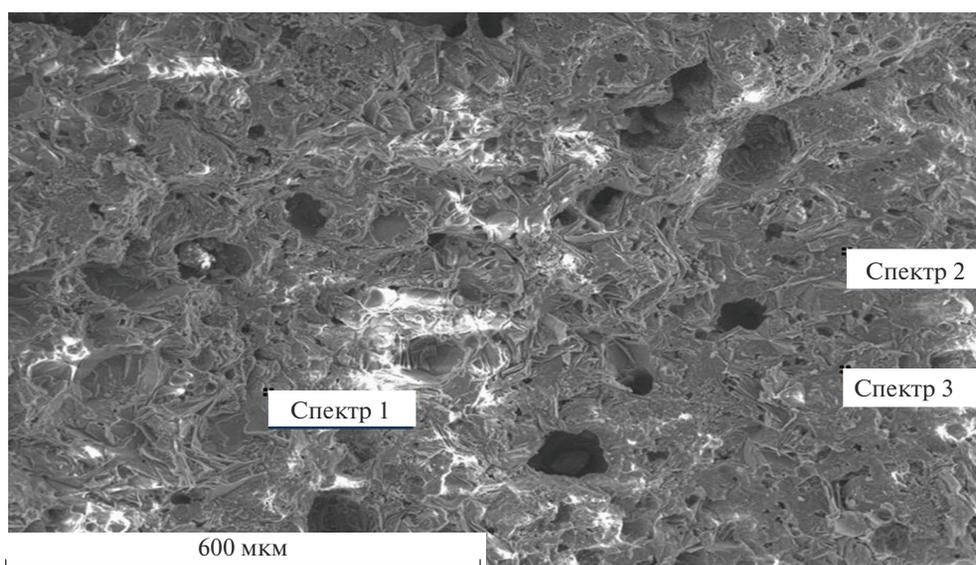


Рис. 6. Микроструктура синтезированного плавного (а) и пористого (б) материала.



Спектр	Содержание элементов, мас. %								
	O	F	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
1	40.79	4.94	2.79	9.86	24.62	14.21	2.39	0.36	0.05
2	37.93	19.58	3.60	11.77	6.42	9.01	4.13	4.15	3.41
3	36.98	11.65	2.17	14.75	7.04	19.99		7.41	

Рис. 7. РЭМ-изображение типичной микроструктуры синтезированного материала.

Таблица 1. Сравнение межплоскостных расстояний фаз

2θ град		d, Å		hkl
эксп.	картотека	эксп.	картотека	
22.7400	22.7372	3.9103	3.9077	111
24.4000	24.4230	3.6479	3.6416	$\bar{1}12$
52.6600	52.6382	1.7380	1.7373	134

лены результаты микроанализа синтезированного фторфлогопита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены зависимости параметров процесса горения смесей  $\text{SiO}_2 + \text{Mg} + \text{MgO} + \text{Al} + \text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{KClO}_4$  для синтеза фторфлогопита в атмосферных условиях от содержания  $\text{MgO}$  в исходной смеси.

Показано, что в зависимости от содержания оксида магния исследуемые смеси горят со скоростью 0.5–3.5 мм/с при температуре 700–1400°C соответственно. Величина выброса смеси при этом снижена до ~2 мас. %.

Синтезирован материал на основе калий-натриевого фторфлогопита состава  $\text{KMg}_{2.75}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}\text{F}_2 - \text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ .

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

При выполнении работы было использовано оборудование РЦКП ИСМАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лейзерзон М.С.* Синтетическая слюда. М.-Л.: Государственное энергетическое издательство, 1962. 192 с.
2. *Ямзин И.И.* Искусственная слюда // Записки всесоюзного минералогического общества. Ч. LXXXI. 1952. № 3. С. 224–231.
3. *Липовский И.Е., Дорофеев В.А.* Основы петрургии. М.: Металлургия, 1972. С. 24–27, 204–205.
4. *Тресвятский С.Г., Пархоменко М.А., Кондратенко А.Д.* Исследования в области получения микрокристаллических материалов слюдоподобной структуры // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 4. С. 449–459.
5. *Хан Б.Х.* Проблемы производства и использования каменного литья в народном хозяйстве // Проблемы каменного литья. Киев: Наук. думка, 1975. Вып. 3. С. 3–22.
6. *Руженцева М.К., Малявин А.Г., Дуговская Е.С., Кондратенко А.Д.* Взаимодействие литого слюдокристаллического материала с расплавами цветных металлов. Киев: Наук. думка, 1975. Вып. 3. С. 182–188.
7. *Мужжавлев К.Д., Шеголев В.Н., Афанасьева А.С., Васильев А.В., Рябухин Ю.М.* Новый принцип компоновки электродов в магниевых бездиафрагменных электролизерах // Цв. металлы. 1980. № 1. С. 76–78.
8. *Игнатов М.Н., Шундигов Е.Н., Шундигов Н.А., Николаев М.М., Игнатова А.М.* Технологический процесс производства отливок из фторфлогопита. Современные организационные, технологические и конструкторские методы управления качеством. Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 2006. С. 47–52.
9. *Игнатова А.М., Николаев М.М., Ханов А.М., Шундигов Н.А.* Производство фторфлогопита и его применение в цветной металлургии // Сб. докл. I Междунар. конф. “Цветные металлы Сибири”. Красноярск, 2009. С. 415–416.
10. *Игнатова А.М., Юдин М.В.* Промышленные испытания магниевых электролизеров с футеровкой из литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа // Вестн. ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология. 2019. № 3. С. 109–129. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2019.3.10>
11. *Юдин М.В.* Разработка технологии и составов для получения литого слюдокристаллического материала коррозионностойкого в магниезильно-щелочных расплавах: Дис. ... канд. техн. наук. Томск. 2020. 182 с.
12. *Путилин Ю.М., Белякова Ю.А., Голенко В.П., Горбунов Л.В., Давыдченко А.Г., Иванов В.Ф., Полянский Е.В., Самойлович М.И., Смирнова С.А., Шабалтай А.А., Яроцкая Е.Г., Яроцкий В.Г.* Синтез минералов. М.: Недра, 1987. Т. 2. С. 5–81.
13. *Голенко В.П., Матвеев С.И.* Пирогенный синтез фторфлогопита из природных слюд // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 2045–2046.
14. *Юдин М.В., Николаев М.М., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.* Функциональная и технологическая схема производства фторфлогопитовых изделий // Вестн. ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2017. Т. 19. № 2. С. 118–132. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2017.2.09>
15. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б., Шабалин И.А., Курявый В.Г.* Использование синтетического алюмосиликата для сорбции ионов цезия // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185–192.
16. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Железнов В.В., Зарубина Н.В., Буланова С.Б.* Сорбционные свойства наноструктурированного алюмосиликата калия // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518–523.
17. *Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Сомова С.Н.* Сорбция ионов  $\text{Cs}^+$  из морской воды наноструктурированным алюмосиликатным сорбентом // IV Междунар. конф. по химической технологии. Ереван. 2015. С. 31–34.
18. *Уваров В.И., Лорян В.Э., Качин А.Р., Боровинская И.П., Шустов В.С., Цодиков М.В., Федотов А.С.* Формирование мембран на основе материалов слюдоподобной структуры с использованием процессов горения // Неравновесные процессы. Т. 1. Кинетика и плазма. М.: Торус Пресс, 2018. С. 287–293. ISBN 978-5-94588-246-1. <https://doi.org/10.30826/NEPCAP2018-1-32>
19. *Uvarov V.I., Alymov M.I., Kachin A.R., Loryan V.E., Shustov V.S., Fedotov A.S. and Tsodikov M.V.* SHS Membranes Based on Materials of Mica-Like Structure // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. P. 012053. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012053>
20. *Лорян В.Э., Качин А.Р., Уваров В.И.* Синтез в режиме горения слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита с использованием минерального сырья и отходов алюминиевого производства // Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 72–78.
21. *Kachin A.R., Loryan V.E., Khomenko N.Yu.* Combustion Synthesis of  $\text{KMg}_{2.75}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}\text{F}_2 - \text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$  Composite from  $\text{SiO}_2 - \text{Mg} - \text{MgO} - \text{Al} - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KClO}_4$  Mixtures in Open Air: Influence of  $\text{MgO}$  Addition // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 4. P. 238–240.

УДК 539.199:541.64

## ФРАГИЛЬНОСТЬ И МОДУЛИ УПРУГОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

© 2022 г. А. А. Машанов<sup>1, \*</sup>, М. В. Дармаев<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова,  
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия<sup>2</sup>Институт физического материаловедения СО Российской академии наук,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: Mashanov@bsu.ru

Поступила в редакцию 20.04.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

Проведен расчет хрупкости двумя различными способами. Исследована корреляция между  $m$  и  $K/G$ , для системы As–S–Tl хрупкость линейно увеличивается, а для систем P–Se–Te, AsSe–TlSe и Sb–Ge–Se линейно уменьшается. Получена формула, связывающая хрупкость стекол с температурой  $\delta T_g$ .

**Ключевые слова:** хрупкость, модули упругости, коэффициент Пуассона, халькогенидные стекла

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110100

### ВВЕДЕНИЕ

Есть достаточно большая серия работ, посвященная классификации различных стекол на основе данных о т.н. хрупкости (хрупкости)  $m$ , которая представляет собой наклон кривой  $\lg \eta - (T_g/T)$  при  $T = T_g$ , где  $\eta$  – коэффициент сдвиговой вязкости,  $T_g$  – температура стеклования жидкости [1–3]. Интерес к этой проблеме возрос в 2003–2006 годы после нахождения связи с параметром Грюнайзена и упругими постоянными стекол [4].

Хрупкость характеризует скорость уменьшения вязкости при повышении температуры и определяется тангенсом угла наклона кривой вязкости  $\lg \eta - (T_g/T)$  вблизи температуры стеклования  $T_g$  (рис. 1) [1, 5]

$$m = \left. \frac{\partial \lg \eta}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (1)$$

По значениям  $m$  можно классифицировать стекла. В первом приближении их делят на два больших класса: прочные и хрупкие. Это достаточно удобный способ классификации стекол, поскольку для них, как правило, известны экспериментальные данные о вязкости в области стеклования.

Настоящая работа посвящена определению хрупкости различными способами у халькогенидных стекол систем As–S–Tl, P–Se–Te,

AsSe–TlSe и Sb–Ge–Se, а также исследованию взаимосвязи между хрупкостью  $m$ , упругими модулями стекол и коэффициентом Пуассона для данных стекол.

Экспериментальные данные о вязкости, модулях упругости и коэффициенте Пуассона взяты из электронной базы [6]; указанные халькогенидные стекла выбраны в связи с тем, что для них имеются экспериментальные данные о вязкости в достаточно широком диапазоне.

Цель работы – исследование взаимосвязи между хрупкостью (хрупкостью)  $m$  и соотношением модулей упругости  $K/G$  для халькогенидных стекол.

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАГИЛЬНОСТИ

Для определения хрупкости строится график зависимости  $\lg \eta$  от  $T_g/T$  (рис. 1) [7]. Следовательно, нужно иметь экспериментальные данные о вязкости  $\eta(T)$  в области стеклования вплоть до  $T = T_g$ . Обычно за значение  $T_g$  принимают температуру  $T_{13}$ , соответствующую вязкости  $\eta(T_g) = 10^{13}$  Пз,  $\lg \eta(T_g) = 13$ .

В точке кривой  $\lg \eta - (T_g/T)$ , соответствующей абсциссе  $x_2 = (T_g/T) = 1$ , проводим касательную  $AB$ . Затем строим произвольный треугольник

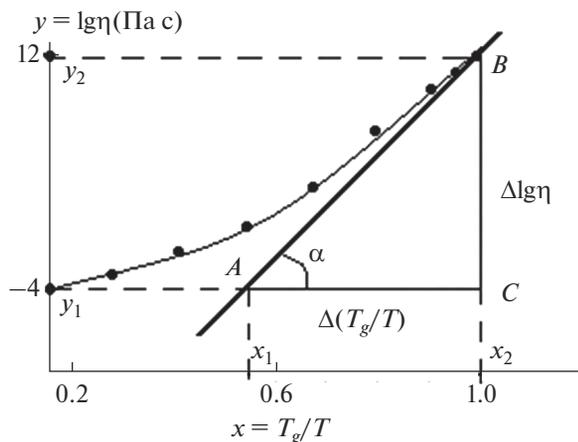


Рис. 1. Схема определения фрагильности стекол.

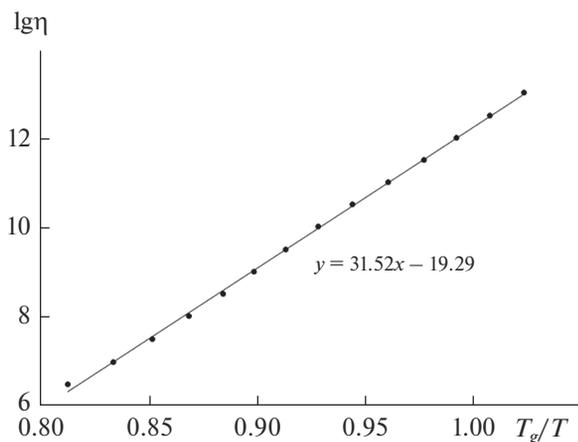


Рис. 2. Определение фрагильности  $m$  для стекла Sb–Ge–Se с применением метода наименьших квадратов: Sb – 5, Ge – 15, Se – 80 мол. %.

*ABC.* Чем больше размер треугольника, тем точнее получится результат.

Отношение  $BC/AC$  равно фрагильности  $m$  – тангенсу угла наклона кривой  $\lg \eta - (T_g/T)$  в точке  $T_g/T = 1$  (рис. 1).

Отметим, что с использованием метода наименьших квадратов получается более точный результат и процесс определения фрагильности менее трудоемкий (рис. 2).

### ФРАГИЛЬНОСТЬ И МОДУЛИ УПРУГОСТИ СТЕКОЛ

Одним из интересных результатов, полученных по фрагильности стекол, является установление связи  $m$  с модулями упругости.

Новиков и Соколов [4] установили, что в первом приближении между фрагильностью  $m$  и отношением модуля объемного сжатия  $K$  к модулю сдвига  $G$  наблюдается линейная корреляция

$$m \approx 29 \left( \frac{K}{G} - 0.41 \right). \quad (2)$$

Из теории упругости известно, что отношение  $K/G$  является функцией коэффициента Пуассона  $\mu$

$$\frac{K}{G} = \frac{2}{3} \left( \frac{1+\mu}{1-2\mu} \right). \quad (3)$$

Из соотношений (2) и (3) следует, что фрагильность является функцией коэффициента Пуассона.

В работе [4] отмечена важная роль коэффициента Пуассона в динамике сетки стекол. Фрагильность является характеристикой температурной зависимости вязкости стекла вблизи температуры стеклования. В свою очередь вязкость тесно связана со временем релаксации структуры стекла. Отсюда следует, что структурная релаксация зависит от упругих свойств, в частности, от коэффициента Пуассона.

Известно, что чем сильнее выражен ангармонизм колебаний решетки, тем легче протекает процесс релаксации структуры стекла. Отсюда понятно, почему фрагильность связана с ангармонизмом [3, 4].

На рис. 3 и 4 построены зависимости фрагильности  $m$  от отношения модулей упругости  $K/G$ . Для системы As–S–Tl наблюдается положительный наклон прямой, связанный с увеличением коэффициента Пуассона, для систем P–Se–Te, AsSe–TlSe и Sb–Ge–Se наблюдается отрицательный наклон прямых, объясняемый, в большей степени, уменьшением коэффициента Пуассона.

Полученные нами прямые  $m-K/G$  для стекол описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\text{As–S–Tl: } m = 9.9 K/G + 0.10,$$

$$\text{P–Se–Te: } m = -20.6 K/G + 89.3,$$

$$\text{AsSe–TlSe: } m = -18.4 K/G + 82.4,$$

$$\text{Sb–Ge–Se: } m = -14 K/G + 63.8.$$

Следует отметить, что формула (2) практически не выполняется для исследованных халькогенидных составов. В некоторых случаях зависимость  $m$  от отношения  $K/G$  оказывается достаточно сложной и не всегда описывается линейной корреляцией.

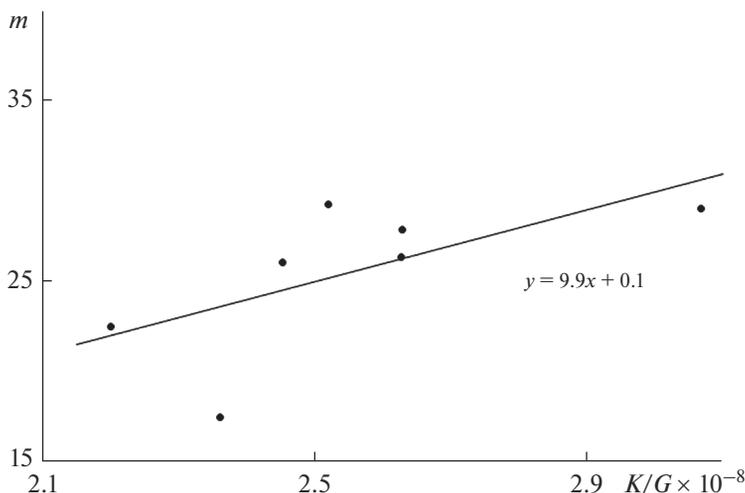


Рис. 3. Зависимость fragility  $m$  от отношения модулей упругости ( $K/G$ ) для стекол As–S–Tl (использованы данные справочника [6]).

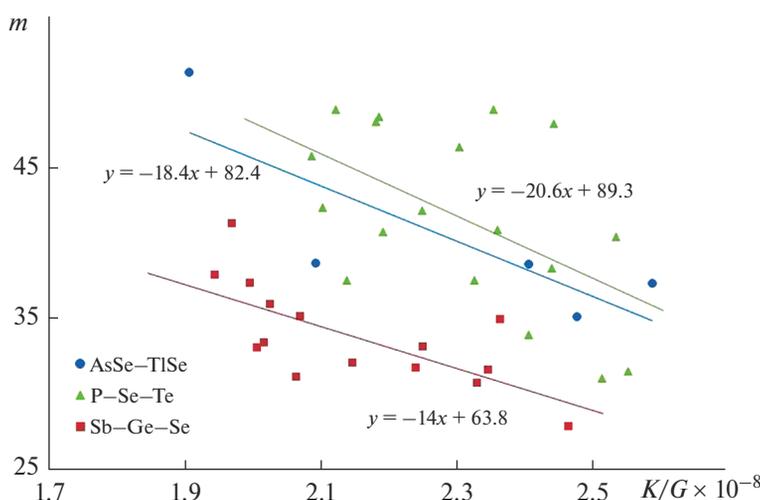


Рис. 4. Зависимости fragility  $m$  от отношения модулей упругости ( $K/G$ ) для стекол P–Se–Te, Sb–Ge–Se, AsSe–TlSe (использованы данные справочника [6]).

**ФРАГИЛЬНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА**

Фрагильность имеет следующую взаимосвязь с долей флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования  $f_g = (V_f/V)T_g$  [7]

$$m = \frac{\lg(1/f_g)}{f_g} \tag{4}$$

Флуктуационный объем жидкостей и аморфных сред  $V_f$  обусловлен предельными смещениями возбужденных кинетических единиц из равновесных положений [8]

$$V_f = (\pi r^2 \Delta r_{\max}) N_e, \tag{5}$$

где  $N_e$  – число возбужденных кинетических единиц,  $\pi r^2$  – площадь сечения частицы. Критическое смещение кинетической единицы  $\Delta r_{\max}$ , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (предельной деформации межатомной связи  $\Delta r_{\max}$ ), оказывается функцией параметра Грюнайна  $\gamma_L$  [9, 10]

$$\frac{\Delta r_{\max}}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_L}, \tag{6}$$

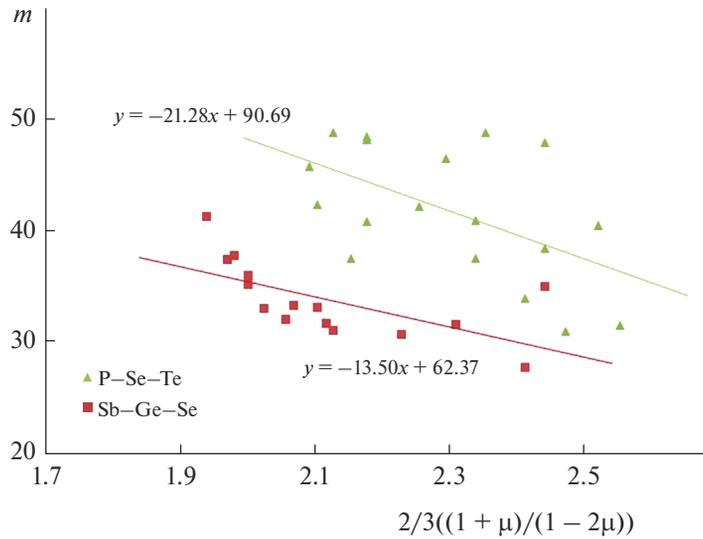


Рис. 5. Зависимости фрагильности  $m$  от функции коэффициента Пуассона для стекол P–Se–Te, Sb–Ge–Se (использованы данные справочника [6]).

что обусловлено проявлением нелинейности силы межатомного (межмолекулярного) притяжения при значительном смещении возбужденной частицы из равновесного положения. Из соотношений (5) и (6) видно, что флуктуационный объем  $V_f$  и, следовательно, его доля  $f_g$  зависят от ангармонизма колебаний межатомных связей [11].

В свою очередь параметр Грюнайзена стеклообразных твердых тел оказывается функцией коэффициента Пуассона [10, 12, 13]

$$\gamma_L \cong \frac{2}{3} \left( \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (7)$$

Из соотношений (4)–(7) следует, что в первом приближении фрагильность должна быть пропорциональна параметру Грюнайзена и определяться функцией коэффициента Пуассона  $\gamma_L(\mu)$

$$m \approx \frac{2}{3} \left( \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right). \quad (8)$$

Исследованные в настоящей работе халькогенидные составы приближенно подчиняются корреляции (8) (рис. 5).

Интересно отметить, что нет физических оснований для существования универсальных корреляций между фрагильностью и коэффициентом Пуассона. Такие корреляции могут наблюдаться лишь для определенных групп стекол с взаимосвязанными структурами [5].

### ФРАГИЛЬНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛОСА $\delta T_g$

Взаимосвязь скорости охлаждения  $q$  и времени структурной релаксации  $\tau_g$  выражается общим соотношением – уравнением стеклования

$$q\tau_g = \delta T_g, \quad (9)$$

которое определяет появление стеклообразного состояния при температуре  $T_g$  в процессе охлаждения.

Величина  $\delta T_g$  принимается равной интервалу температур, в котором вязкость  $\eta(T)$  меняется на порядок – от  $10^{13}$  до  $10^{12}$  Па с [14],

$$\delta T_g = T_{12} - T_{13}, \quad (10)$$

где  $T_{12}$  и  $T_{13}$  – температуры, соответствующие  $\lg \eta = 12$  и  $\lg \eta = 13$ .

Легко убедиться, что подстановка в (1) уравнения Вильямса–Ландела–Ферри для зависимости  $\eta(T)$  позволяет прийти к соотношению

$$m = \frac{C_1 T_g}{C_2}. \quad (11)$$

С учетом  $\delta T_g = C_2/C_1$  для стекол одного класса вытекает следующее соотношение для определения фрагильности

$$m = \frac{T_g}{\delta T_g}. \quad (12)$$

Расчет  $m$  по этой формуле находится в удовлетворительном согласии с непосредственным определением фрагильности по формуле (1) (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Расчет хрупкости стекол As–S–Tl, P–Se–Te, Sb–Ge–Se, AsSe–TlSe

Состав, мол. %			$t_g, ^\circ\text{C}$	$\mu$	$m$	$m$ по формуле (12)
As	S	Tl				
40.00	60.00	–	172	0.306	17.43	15.34
36.90	57.93	5.17	134	0.309	22.45	18.50
33.90	55.93	10.17	128	0.311	29.21	22.91
32.26	54.84	12.90	120	0.317	26.00	21.24
31.06	54.04	14.91	115	0.324	27.81	20.97
28.17	52.11	19.72	107	0.337	26.34	22.35
25.00	50.00	25.00	94	0.344	28.95	22.94
P	Se	Te				
10.00	90.00	–	55	0.320	47.89	46.86
9.00	81.01	9.99	75	0.313	40.83	53.54
8.00	72.00	20.00	75	0.310	46.35	46.40
7.00	63.03	29.97	72	0.301	48.03	49.29
6.00	53.99	40.01	72	0.297	48.78	46.00
20.00	80.00	–	65	0.314	48.78	39.76
18.02	72.07	9.91	77	0.320	38.29	35.00
16.00	64.00	20.00	93	0.307	42.08	52.29
14.01	56.02	29.97	95	0.295	42.34	56.62
12.00	48.02	39.98	90	0.294	45.74	38.21
28.57	71.43	–	78	0.318	33.86	41.29
25.64	64.10	10.26	84	0.313	37.49	34.00
22.88	57.21	19.91	92	0.299	37.49	45.63
20.00	50.00	30.00	93	0.301	40.72	52.29
17.15	42.88	39.97	76	0.301	48.39	43.63
40.00	60.00	–	87	0.322	30.93	34.29
35.97	53.96	10.07	88	0.327	31.44	27.77
31.95	47.92	20.13	80	0.325	40.33	35.30
Sb	Ge	Se				
10	5	85	78	0.320	34.88	18.64
10	10	80	118	0.311	31.52	36.83
5	15	80	135	0.318	27.71	33.71
15	10	75	130	0.296	31.65	38.25
10	15	75	149	0.305	30.63	34.64
20	10	70	151	0.295	33.07	43.18
15	15	70	172	0.297	30.99	35.93
20	15	65	216	0.292	33.30	41.38
10	25	65	305	0.291	31.96	35.56
16	20	64	275	0.286	35.07	42.57
22	15	63	247	0.280	41.21	62.78
25	15	60	228	0.284	37.76	42.00
20	20	60	244	0.286	35.90	40.43
15	25	60	250	0.283	37.31	39.27
10	30	60	284	0.288	33.00	38.31
AsSe	TlSe	–				
100.00	–		162	0.310	35.11	39.55
90.00	10.00		136	0.300	38.58	45.44
80.00	20.00		134	0.320	38.54	50.88
66.60	33.40		121	0.320	37.29	39.40
40.00	60.00		69	0.310	51.28	57.00

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученной взаимосвязи между  $m$  и  $K/G$  показывает, что хрупкость у исследуемых стекол системы As–S–Te линейно растет, а у систем P–Se–Te, AsSe–TeSe и Sb–Ge–Se линейно уменьшается. В первом приближении хрупкость должна быть пропорциональна функции коэффициента Пуассона  $\gamma_L(\mu) \approx 2(1 + \mu)/3(1 - 2\mu)$ . Из исследованных халькогенидных стекол этой закономерности подчиняются стекла систем P–Se–Te и Sb–Ge–Se. Полученные результаты согласуются с представлением Немилова [5] о том, что корреляции между  $m$  и  $\mu$  могут наблюдаться лишь для определенных групп стекол.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО “Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова”, грант № 22-06-0502.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angell C.A.* Perspective on the Glass Transition // *J. Phys. Chem. Solids*. 1988. V. 49. № 8. P. 836–871.
2. *Novikov V.N.* Vibration Anharmonicity and Fast Relaxation in the Region of Glass Transition // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. P. 8367–8378.
3. *Sokolov A.P., Rossler E., Kisliuk A., Quitman D.* Dynamics of Strong and Fragile Glassformers: Differences // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 2062–2065.
4. *Novikov V.N., Sokolov A.P.* Poisson’s Ratio and the Fragility of Glass-Forming Liquids // *Nature*. 2004. V. 431. P. 961–963.
5. *Nemilov S.V.* Structural Aspect of Possible Interrelation between Fragility (Length) of Glass Forming Melts and Poisson’s Ratio of Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. P. 4613–4632.
6. MDL © SciGlass – 7.8 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012.
7. *Сандитов Д.С., Машанов А.А., Сандитов Б.Д., Мантатов В.В.* Хрупкость и ангармонизм колебаний решетки свинцовосиликатных и натриевооборотных стекол // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34. № 4. С. 512–517.
8. *Сыдыков Б.С., Сандитов Д.С.* Критерий плавления Линдемана и переход стекло-жидкость // *Вестн. Бурятского гос. ун-та. Химия. Физика*. 2014. Вып. 3. С. 126–130.
9. *Мантатов В.В.* Модельная концепция в исследовании физических свойств неупорядоченных структур // *Вестн. Бурятского гос. ун-та. Химия. Физика*. 2022. Вып. 1. С. 3–17.
10. *Сандитов Б.Д., Мантатов В.В.* Нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001. 96 с.
11. *Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б.* Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2000. 234 с.
12. *Сандитов Д.С.* Коэффициент поперечной деформации и структурно-чувствительные свойства стеклообразных материалов // *Деформация и разрушение материалов*. 2015. № 9. С. 2–16.
13. *Сандитов Д.С., Дармаев М.В.* Упругие модули и параметр Грюнайзена стеклообразных твердых тел // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 1. С. 27–33.
14. *Nemilov S.V.* Maxwell Equation and Classical Theories of Glass Transition as a Basis for Direct Calculation of Viscosity at Glass Transition Temperature // *Glass Phys. Chem.* 2013. V. 39. № 6. P. 609–623.

УДК 666.3:546.41

## УЛЬТРАПОРИСТАЯ СУБМИКРОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

© 2022 г. О. У. Тошев<sup>1</sup>\*, Т. В. Сафронова<sup>1</sup>, Ю. С. Миронова<sup>1</sup>, А. С. Матвеева<sup>1</sup>, Т. Б. Шаталова<sup>1</sup>,  
Я. Ю. Филиппов<sup>1</sup>, А. В. Кнотьюко<sup>1</sup>, М. Р. Ахмедов<sup>1</sup>, Е. В. Кукуева<sup>2</sup>, Ю. С. Лукина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>3</sup>Национальный медицинский исследовательский центр травматологии  
и ортопедии им. Н.Н. Приорова, ул. Приорова, 10, Москва, 127299 Россия

\*e-mail: otabetoshev0995@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 18.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Керамика на основе  $\beta$ -трикальциевого фосфата  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с относительной плотностью 20–21%, размером зерна 200–600 нм и прочностью на сжатие 1.6–1.8 МПа получена обжигом при 1000°C цементного камня, приготовленного из порошковой смеси с мольным соотношением Ca/P = 1.5, включающей гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , тетрагидрат цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и моногидрат дигидрофосфата кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В качестве жидкости затворения, инициирующей реакцию химического связывания в этой порошковой смеси, использовали дистиллированную воду. Фазовый состав цементного камня был представлен брусшитом  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также исходными компонентами, не вступившими в реакцию. Присутствие пластинчатых частиц пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , образовавшихся из пластинчатых частиц брусшита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сдерживало уплотнение керамики при обжиге, обуславливая формирование ультрапористой структуры. Субмикронная микроструктура и фазовый состав керамики на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  сформировались в основном как результат гетерофазных взаимодействий между продуктами термического разложения компонентов цементного камня. Ультрапористая субмикронная биосовместимая и биорезорбируемая керамика на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , обладающая достаточной прочностью, может быть рекомендована для применения в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, тетрагидрат цитрата кальция, моногидрат дигидрофосфата кальция, цементный камень, брусшит, трикальциевый фосфат, гетерофазная реакция, керамика

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110148

### ВВЕДЕНИЕ

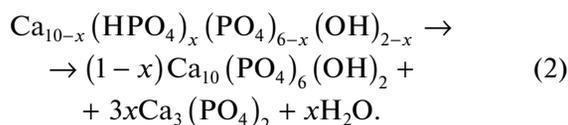
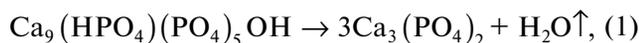
Создание биосовместимых неорганических материалов на основе фосфатов кальция для костных имплантатов в настоящее время остается актуальным направлением научных исследований [1, 2]. Гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП), трикальциевый фосфат  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta$ -ТКФ) и пирофосфат кальция  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\beta$ -ПФК) являются основными компонентами биосовместимой кальцийфосфатной керамики, применяемой при лечении дефектов костной ткани [3–6]. Материалы на основе  $\beta$ -ТКФ представляют большой практический интерес для использования в регенеративной медицине [7, 8]. Растворимость  $\beta$ -ТКФ существенно выше, чем растворимость ГАП, и

материалы на основе  $\beta$ -ТКФ способны резорбироваться при имплантации [2, 9, 10].

Существуют четыре полиморфных модификаций ТКФ:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (фаза высокого давления) [11, 12]. Фаза  $\alpha'$  не представляет практического интереса, поскольку существует только при температурах выше 1430°C, а при охлаждении ниже этой температуры переходит в  $\alpha$ -ТКФ. Фаза  $\beta$ -ТКФ стабильна при комнатной температуре, а при ~1125°C переходит в более высокотемпературную модификацию  $\alpha$ -ТКФ [13]. Материалы на основе  $\alpha$ -ТКФ и  $\beta$ -ТКФ в настоящее время находят применение в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и ортопедии;  $\beta$ -ТКФ является компонентом нескольких коммерческих моно- или двухфазных керамических материалов, а  $\alpha$ -ТКФ входит в состав порошковых смесей для получения раз-

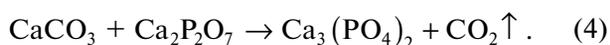
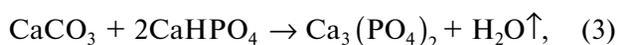
личных костных цементов гидравлического твердения [14–16]. Использование керамических материалов (как плотных, так и пористых) на основе  $\alpha$ -ТКФ нежелательно, поскольку при гидролизе  $\alpha$ -ТКФ, обладающего большей растворимостью чем  $\beta$ -ТКФ, происходит образование фосфорной кислоты и среда вокруг такого имплантата приобретает рН, не приемлемый для живого организма [17, 18].

Существуют два подхода к синтезу ТКФ. ТКФ может быть получен в результате термической конверсии или гетерофазной реакции при нагревании. Так, например, ТКФ может быть получен разложением аморфного фосфата кальция или Са-дефицитного ГАП с мольным соотношением Са/Р, равным 1.5 [19–21]. В диапазоне температур 700–800°C Са-дефицитный ГАП в процессе дегидратации теряет воду и переходит в  $\beta$ -ТКФ в соответствии с реакциями (1) или (2) [22]:

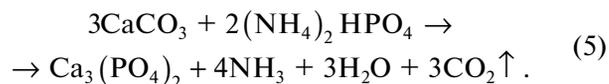


ТКФ [23] можно получить из порошковой смеси с заданным мольным соотношением Са/Р = 1.5, включающей компоненты-прекурсоры, для каждого из которых мольное соотношение Са/Р больше и меньше 1.5. ТКФ может быть получен из двух компонентных порошковых смесей, включающих СаО(Са/Р =  $\infty$ ) и Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>(Са/Р = 1); СаО(Са/Р =  $\infty$ ) и Са(Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(Са/Р = 0.5); Са<sub>4</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>9</sub>(Са/Р = 2) и Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>(Са/Р = 1); Са<sub>4</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>9</sub>(Са/Р = 2) и Са(Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(Са/Р = 0.5). ТКФ может быть получен и из порошковых смесей, включающих ГАП (Са/Р = 1.67) и фосфаты кальция с мольным соотношением Са/Р меньше 1.5: Са<sub>10</sub>(Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sub>6</sub>(ОН)<sub>2</sub> и Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>; Са<sub>10</sub>(Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sub>6</sub>(ОН)<sub>2</sub> и Са(Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. В качестве прекурсоров СаО при сочетании с Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub> или Са(Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>)<sub>2</sub> могут быть использованы следующие соли кальция: СаСО<sub>3</sub>, Са(НО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Са(СН<sub>3</sub>СОО)<sub>2</sub> и др. Прекурсорами оксида фосфора при сочетании с СаО, Са<sub>4</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>9</sub> или ГАП могут быть различные фосфорные кислоты: ортофосфорная Н<sub>3</sub>Р<sub>4</sub>О<sub>4</sub>, метафосфорная НР<sub>3</sub>О<sub>3</sub> и пиррофосфорная Н<sub>4</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>, а также соответствующие соли аммония [23].

ТКФ можно получить из порошковой смеси, включающей монетит СаНР<sub>4</sub>О<sub>4</sub> (прекурсор ПФК) и карбонат кальция СаСО<sub>3</sub> (прекурсор СаО) (реакция (3)) [2, 24], или из порошковой смеси, включающей ПФК и карбонат кальция СаСО<sub>3</sub> (реакция (4)) в ходе твердофазного синтеза [25–27]:



ТКФ также может быть получен в результате взаимодействия гидрофосфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>НР<sub>4</sub>О<sub>4</sub> и карбоната кальция СаСО<sub>3</sub> в соответствии с реакцией [28]



Пористые керамические материалы можно классифицировать по пористости и плотности на низкоплотные (пористость 30–45%), легковесы (пористость 45–75%) и ультрапористые (пористость  $\geq 75\%$ ) [29]. Современные керамические материалы для регенеративной медицины должны обладать значительной общей ( $\geq 40$ –50%) и при этом бимодальной пористостью. Первая мода пор ( $\geq 100$  мкм) необходима для обеспечения остеокондуктивности материала [30]. Вторая мода ( $\approx 1$ –10 мкм) необходима, чтобы костные клетки могли закрепиться на шероховатой поверхности имплантата. Существует несколько методов [31] получения макропористых материалов для костных имплантов: 1) метод удаляемых добавок [32]; 2) метод реплики, предполагающий пропитку органической (полиуретановой) пены суспензией неорганического порошка и последующий обжиг [33]; 3) метод вспенивания суспензий [34, 35]; 4) спекание порошков стекла, которые содержат порообразующие добавки (карбонаты) в количестве 1–5 мас. % [36, 37]. Для создания шероховатой (микропористой) поверхности керамического материала используют незавершенное спекание [38], химическое травление [39], а также порошковые смеси, включающие столбчатые [40] или пластинчатые [41] частицы, из-за своей формы и расположения препятствующие уплотнению при спекании.

Существуют различные подходы к получению керамики с субмикронным размером зерен. Наследование микроструктурой керамики микроструктуры исходного порошка предполагает использование тонкого химического синтеза для получения наноразмерных порошков [42]. Для получения керамики, микроструктура которой сложена субмикронными зернами, используют порошки эвтектического состава [43]. Кроме того, возможно применение специальных методов спекания, таких как горячее прессование [44] или электродуговое спекание [45]. Сдерживание роста зерен возможно при введении в состав исходного порошка высокотемпературных поверхностно-активных веществ [46–48]. Наиболее известным способом сдерживания роста зерен в керамических материалах является создание условий, при которых на поверхности зерен происходит гетерофазная (твердофазная) реакция [27, 33, 49].

Преимуществом пластического формования является возможность создания керамических изделий сложной формы. Пластическое формование может быть осуществлено с применением экстре-

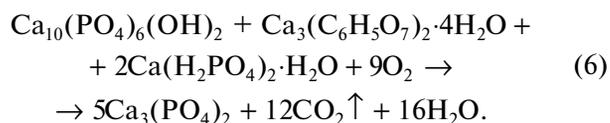
зии [50]. Подвижные пластические пасты могут быть использованы для экструзионного послойного формования предкерамических порошковых заготовок [51, 52]. Твердеющие водные суспензии, в которых протекают реакции химического связывания, также могут быть использованы для пластического формования предкерамических образцов сложной формы [53–57]. В этом случае синтез частиц брусита и монетита (прекурсоров керамической фазы ПФК) в структуре предкерамического образца происходит непосредственно при формовании из пасты, включающей  $\beta$ -ТКФ и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [53] или  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [54–56]. Керамика в двухкомпонентной системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  [53–56], фазовый состав которой в основном представлен  $\beta$ -ПФК, была получена обжигом цементного камня, сформованного из таких паст.

**Цель** настоящей работы заключалась в получении биосовместимой высокопористой субмикронной керамики на основе  $\beta$ -ТКФ обжигом цементного камня, включающего частицы с пластинчатой морфологией, способные сдерживать уплотнение при спекании керамики для создания микропористости. Для сдерживания роста зерен и сохранения их субмикронного размера в микроструктуре керамики было запланировано создание условий для протекания гетерофазных реакций на их поверхности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные компоненты.** В качестве исходных компонентов были использованы порошковые смеси, включающие тетрагидрат цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (CAS № 5785-44-4, puriss. p.a.  $\geq 85\%$ , Sigma-Aldrich, Германия), моногидрат дигидрофосфата кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (CAS № 10031-30-8, puriss. 99%, Sigma-Aldrich, Германия) и ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (CAS № 1306-06-5, puriss. p.a.  $\geq 90\%$ , Riedel de Haen, Sigma-Aldrich Laborchemikalien, 04238, lot 70080, Германия). Каждый порошок до приготовления исходной смеси дезагрегировали в планетарной мельнице. Порошки  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  помещали в емкости из диоксида циркония. К каждому порошку добавляли мелющие тела из диоксида циркония при соотношении масса порошка : масса мелющих тел, равном 1 : 5. После добавления ацетона (ГОСТ 2603-79) емкости закрывали и закрепляли в планетарной мельнице. Продолжительность дезагрегации порошков при скорости вращения 600 об./мин составила 15 мин. После завершения обработки в планетарной мельнице порошки сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. После сушки порошки пропускали через сито с размером ячеек 400 мкм.

**Подготовка порошковой смеси для получения образцов цементного камня.** Количество компонентов порошковой смеси для получения образца цементного камня рассчитывали по реакции



Порошковая смесь для получения предкерамического образца цементного камня содержала компоненты, в которых мольное соотношение Са/Р отличалось от соотношения Са/Р = 1.5 для ТКФ в большую ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , Са/Р = 1.67;  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Са/Р =  $\infty$ ) и меньшую сторону ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Са/Р = 0.5).

Гомогенизацию порошковой смеси осуществляли многократным пересыпанием дозированных компонентов через сито с размером ячеек 400 мкм.

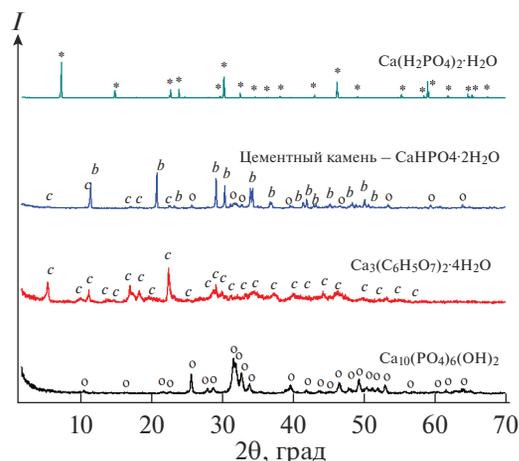
**Получение образцов цементного камня.** К гомогенизированной смеси, включающей  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , добавляли жидкость затворения (дистиллированную воду) при соотношении порошковая смесь : жидкость затворения = 1 : 1. Данное соотношение обеспечивало равномерное заполнение формы пастой.

Пластическое формование образцов цементного камня в форме балочек размером 30 × 10 × 10 мм из высококонцентрированных суспензий (паст) осуществляли с использованием латексных форм. Для определения прочности керамики готовили образцы цементного камня в форме цилиндров с отношением диаметра к высоте 1 : 2 (диаметр 6 мм, высота 12 мм) с использованием тефлоновой формы.

После формования образцы цементного камня сушили в течение недели. После сушки образцы взвешивали и обмеряли с использованием штангенциркуля для определения геометрической плотности и усадки при сушке относительно размеров формы.

**Получение керамики.** Образцы цементного камня после сушки обжигали в интервале 800–1100°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч. Скорость нагрева 5°C/мин, охлаждение с печью.

**Методы исследования.** Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов цементного камня после формования и сушки и образцов керамики после обжига проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Для определения фазового состава образцов использовали базу данных ICDD PDF2 [58], а также программу Match!3 (<https://www.crystalimpact.com/>). Программа Match!3 была использована для определения количественного соотношения фаз в образцах керамики после обжига при различных температурах.



**Рис. 1.** Диффрактограммы исходных компонентов и образца цементного камня, полученного при добавлении жидкости затворения (воды) к порошковой смеси, включающей  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\circ$  –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (карточка PDF 9-432),  $c$  –  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (карточка PDF 28-2003),  $*$  –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (карточка PDF 9-347),  $b$  –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (карточка PDF 9-77).

Синхронный термический анализ (ТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняли на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) в интервале температур 40–1000°C при скорости нагрева 10°C/мин. Масса образца составляла не менее 10 мг. Состав образующейся при разложении образцов газовой фазы определяли при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Quadro (NETZSCH, Германия), совмещенного с термоанализатором NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Масс-спектры (МС) записывали для массовых чисел 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и 44 ( $\text{CO}_2$ ).

Микроструктуру образцов цементного камня и керамики исследовали методом растровой электронной микроскопии. При использовании электронного микроскопа LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник) съемку осуществляли при ускоряющем напряжении 3–21 кВ во вторичных электронах (детектор SE2), а на поверхность образцов напыляли слой хрома (до 15 нм). При использовании электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (FEI, США) исследования проводили на образцах без напыления при ускоряющем напряжении 2 кВ.

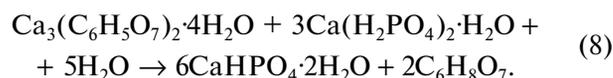
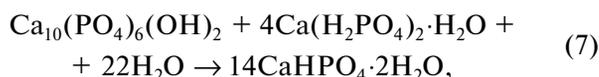
Линейную усадку и геометрическую плотность образцов керамики определяли, измерив их массу и размеры (с точностью  $\pm 0.05\text{мм}$ ) до и после обжига.

Механические испытания проводили, используя цилиндрические образцы керамики с отношением диаметра к высоте 1 : 2 после обжига при 1000°C. Образцы подвергали одноосному (вдоль оси цилиндра) сжатию со скоростью деформации

1 мм/мин. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Р-05, снабженной многоканальной измерительной системой Spider (Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА для исходных компонентов и образца цементного камня на их основе представлены на рис. 1. Основной фазой цементного камня после формования и сушки являлся брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что связано с протеканием реакций химического связывания

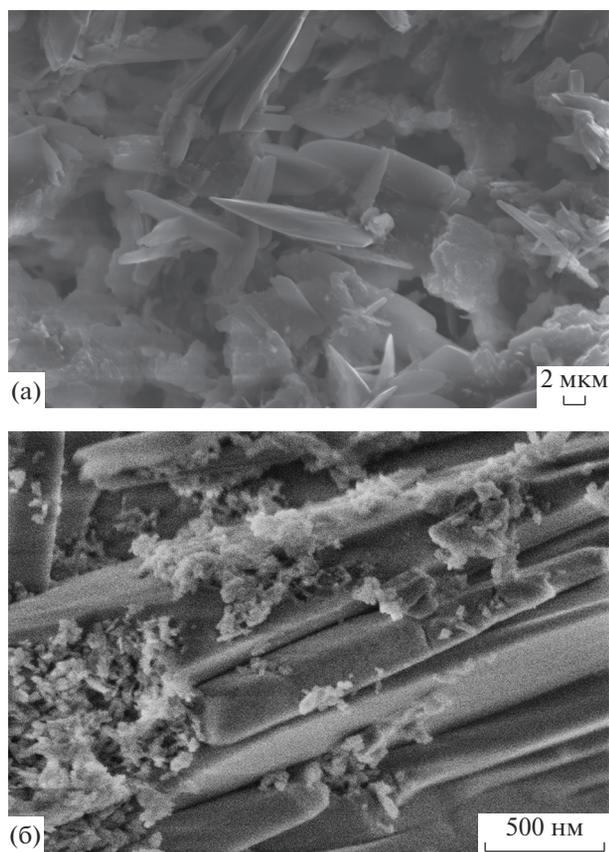


Для данных реакций соотношение Са/Р составляет 1. В настоящей работе соотношение Са/Р в порошковой смеси было задано как 1.5, что предполагает сохранение в образце цементного камня  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Данные РФА подтверждают присутствие этих компонентов в образцах цементного камня.

Паста, включающая ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и воду, обладала подвижностью в течение продолжительного периода (30–40 мин) до начала схватывания. Следует отметить, что обычно формирование брушитного цементного камня после добавления воды к цементному порошку происходит достаточно быстро, в течение 5–10 мин [59]. Увеличение сроков схватывания цементной пасты, использованной в данной работе, по всей видимости, связано с образованием комплексов между цитрат-ионом  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$  и ионом кальция  $\text{Ca}^{2+}$  [60, 61]. Ранее возможность увеличения продолжительности периода схватывания была показана для цементной пасты, в состав которой входили  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [54–56].

После пластического формования из высококонцентрированных суспензий, включающих ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и сушки линейной усадка образцов цементного камня относительно размеров использованной формы составила ~1%. Были получены образцы цементного камня с плотностью 0.68–0.70 г/см<sup>3</sup>.

Микроструктура образца цементного камня, полученного в результате взаимодействия порошковой смеси, включающей  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и жидкости затворения (дистиллированной воды) представлена на рис. 2. На микрофотографиях можно видеть в основном частицы с пластинчатой мор-

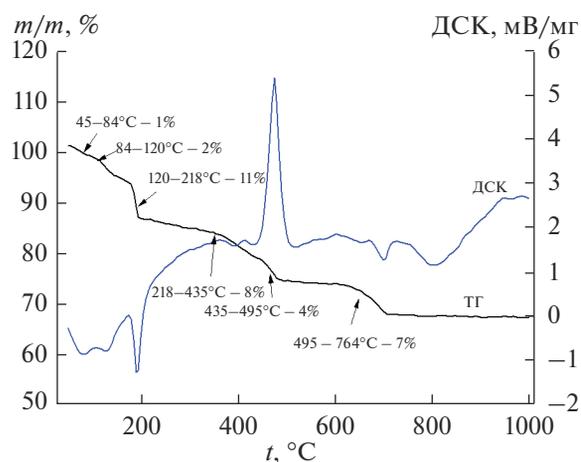


**Рис. 2.** Микрофотографии образца цементного камня, полученного при взаимодействии жидкости затворения (дистиллированной воды) с порошковой смесью, включающей ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

фологией, характерной для брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [62, 63], частицы достигают в длину 5–10 мкм и в толщину 300–500 нм. Кроме пластин, на микрофотографиях присутствуют агломераты размером 4–5 мкм, состоящие из частиц размером 200–250 нм. По всей видимости, это частицы ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

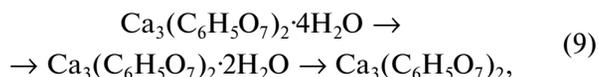
Кривые ТГ и ДСК исследуемого образца цементного камня при нагревании от 40 до 1000°C представлены на рис. 3. Кривые МС выделяющихся при нагревании образца цементного камня газов ( $m/Z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $m/Z = 44$  ( $\text{CO}_2$ )) представлены на рис. 4.

Общая потеря массы образца цементного камня при нагревании до 1000°C составила 33%. На кривой потери массы есть шесть заметных ступеней. Потеря массы на первой ступени оценивается в 1% (45–84°C), на втором этапе – в 2% (84–120°C); на третьем – в 11% (120–218°C), на четвертом – в 8% (218–435°C); на пятом – в 4% (435–495°C); на шестом – в 7% (495–764°C).



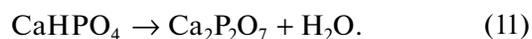
**Рис. 3.** Результаты ТА образца цементного камня, полученного взаимодействием жидкости затворения (дистиллированной воды) с порошковой смесью, включающей ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

На кривой МС для  $m/Z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) можно наблюдать три пика при тех же температурах, что и на кривых ДСК (в интервале 50–300°C). На кривой ДСК присутствуют три эндотермических пика: при 76, 124 и 190°C, соответствующих пикам на кривой МС. В этом интервале температур возможно протекание термического разложения  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием безводного цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  и монетита  $\text{CaHPO}_4$ :



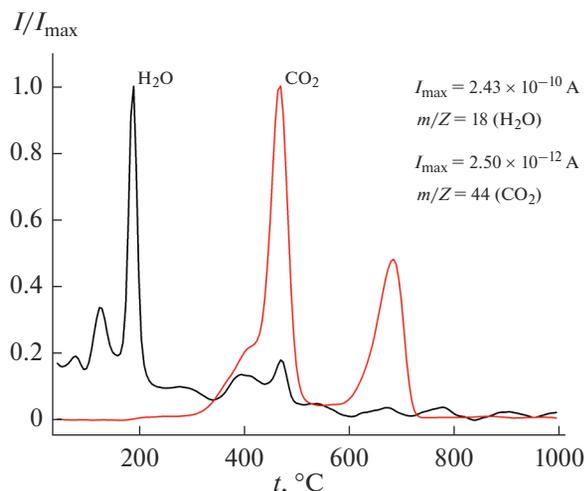
По литературным данным, термическое разложение  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (реакция (9)) происходит с отщеплением воды на каждой ступени, т.е. при 85 и 145°C [64], а термическое разложение брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – при 200°C (реакция (10)) [65].

В интервале температур от 400 до 450°C монетит  $\text{CaHPO}_4$  подвергается дегидратации с образованием ПФК  $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , что подтверждается пиком (425°C) на кривой МС (рис. 4)

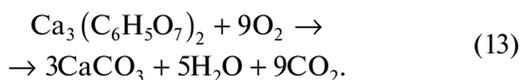


Термическое разложение безводного цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  с образованием карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  происходит с выделением тепла (пик при ~460°C, кривая ДСК, рис. 3) по одной из следующих реакции:





**Рис. 4.** Масс-спектры выделяющихся газов с  $m/Z = 18$  и  $m/Z = 44$  при нагревании образца цементного камня, полученного взаимодействием жидкости затворения (дистиллированной воды) с порошковой смесью, включающей ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



На кривой МС для  $m/Z = 44$  в интервале 435–495°C присутствует пик при 465°C, отражающий выделение  $\text{CO}_2$ , для  $m/Z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – пик при 470°C в интервале 440–510°C.

Если бы углерод образовывался в результате реакции (12), то естественным образом не мог бы оставаться в элементарной форме при такой высокой температуре (выше 340°C), особенно в присутствии атмосферного кислорода. Следовательно, он должен был превратиться в  $\text{CO}$  и/или  $\text{CO}_2$ , как это отражено реакцией (13).

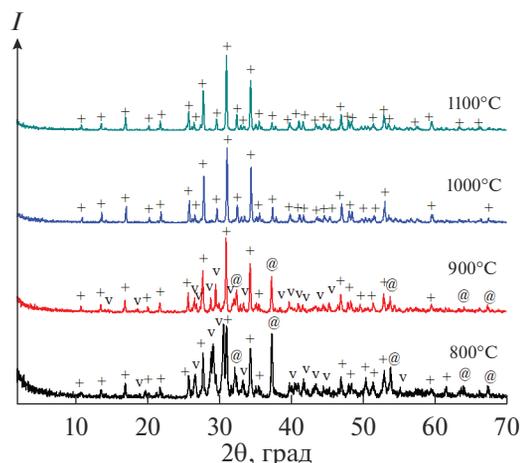
На кривой МС для  $m/Z = 44$  в интервале температур 585–764°C присутствует пик при 685°C (рис. 4). На кривой ТГ (рис. 3) в этом интервале наблюдается уменьшение массы образца, которое, по всей видимости, связано с разложением  $\text{CaCO}_3$  с образованием оксида кальция и  $\text{CO}_2$



Одновременное присутствие в образце  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  позволяет предположить и возможность протекания реакции, сопровождающейся выделением  $\text{CO}_2$ .



В отсутствие ПФК  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  разложение  $\text{CaCO}_3$  происходит при более высоких температурах – в интервале 615–845°C с пиком потери массы при 800°C [66].

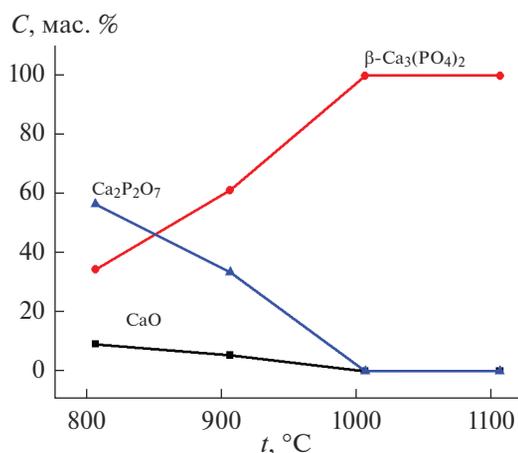


**Рис. 5.** Данные РФА для образцов керамики после обжига при 800, 900, 1000, 1100°C: + –  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (карточка PDF 9-169), v –  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (карточка PDF 9-346), @ –  $\text{CaO}$  (карточка PDF 37-1497).

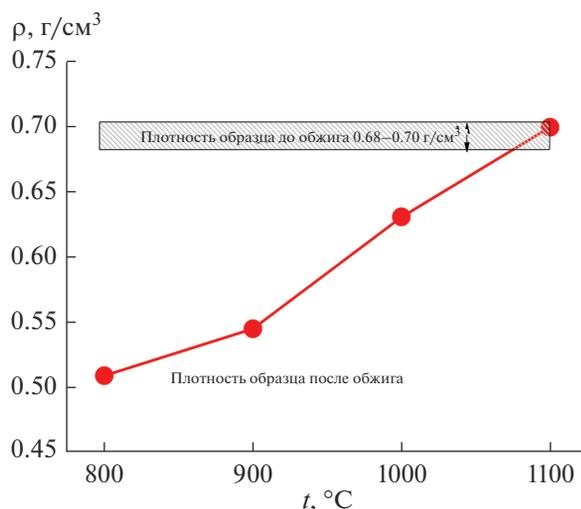
На кривой ДСК в области 750–850°C присутствует эндотермический пик. В этом интервале температур возможно протекание гетерофазного взаимодействия между продуктами термической деструкции компонентов цементного камня, а именно,  $\text{CaO}$  с  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  с образованием  $\beta\text{-ТКФ}$ , что согласуется с данными [67]:



Данные РФА образцов керамики после обжига в диапазоне температур 800–1100°C показаны на рис. 5. Количественное соотношение фаз в керамике после обжига в интервале температур 800–1100°C, определенное с использованием программы Match!3 (<https://www.crystalimpact.com/>), представлено на рис. 6.

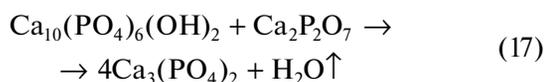


**Рис. 6.** Температурные зависимости массового содержания фаз в образцах керамики, полученных обжигом цементного камня.



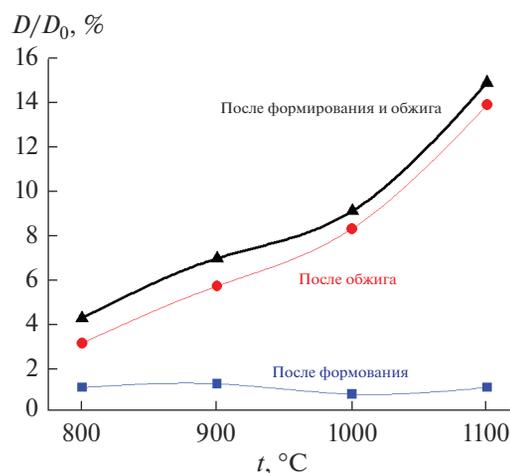
**Рис. 7.** Геометрическая плотность образцов керамики, полученных обжигом цементного камня в интервале температур 800–1100°C.

В температурном интервале 800–900°C, по данным РФА, присутствовали фазы: β-ТКФ, β-ПФК и СаО. С ростом температуры обжига от 800 до 1000°C содержание β-ТКФ в керамике увеличивалось, а содержание β-ПФК и СаО уменьшалось. Образование β-Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub> происходило в результате фазового перехода из γ-Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>, который, по данным [68], протекает при ~700°C. Фаза β-Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в интервале 800–1000°C формировалась в результате взаимодействия продуктов термической деструкции компонентов цементного камня, а именно, в результате взаимодействия СаО и β-ПФК. Образование β-ТКФ происходило в соответствии с реакциями (16) и (17). При этом, как было показано ранее [68], взаимодействие ГАП и ПФК в соответствии с реакцией



скорее всего происходило в интервале 700–750°C. Уменьшение массы в результате протекания этой реакции за счет выделения Н<sub>2</sub>О относительно суммарной массы компонентов (ГАП Са<sub>10</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(ОН)<sub>2</sub> и ПФК Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub>) до начала реакции (17) составляет 1.4%. Интервал температур, при котором происходило такое изменение массы, было сложно определить при анализе данных ТА, поскольку количество ГАП Са<sub>10</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(ОН)<sub>2</sub>, не вступившего в реакцию химического связывания, было незначительным, как это следует из данных РФА цементного камня (рис. 1).

В диапазоне температур 1000–1100°C фазовый состав образцов керамики, полученных обжигом цементного камня, был представлен только β-ТКФ.



**Рис. 8.** Линейная усадка образцов цементного камня после формирования относительно размеров формы, образцов керамики после обжига в интервале 800–1100°C и общая усадка после формирования и обжига относительно размеров формы.

Геометрическая плотность керамических материалов показана на рис. 7. После обжига при 800°C плотность керамики составляла 0.51 г/см<sup>3</sup>. Плотность керамики по сравнению с плотностью цементного камня уменьшилась, что обусловлено уменьшением массы образца из-за разложения компонентов цементного камня при нагревании при незначительном уменьшении его геометрических размеров (рис. 8). При увеличении температуры обжига от 900 до 1100°C плотность керамики возрастала от 0.55 до 0.70 г/см<sup>3</sup> (17.6–22.4% относительно плотности β-ТКФ, равной 3.14 г/см<sup>3</sup>), при этом усадка образцов составила 5.5–14.1%.

Образцы керамики после обжига при 900°C не обладали достаточной прочностью, а, по данным РФА (рис. 5), формирование β-ТКФ было не завершено, поскольку присутствовали β-Са<sub>2</sub>Р<sub>2</sub>О<sub>7</sub> и СаО.

Микроструктура образцов керамики, фазовый состав которых представлен β-ТКФ, показана на рис. 9 (температура обжига 1000°C) и на рис. 10 (температура обжига 1100°C). Микроструктура керамического образца, обожженного при 1000°C (рис. 9), состояла из поликристаллических пластинчатых и дугообразных листов толщиной 1.5–2 мкм, образованных плотно спеченными зернами с размером 200–300 нм. Ажурная структура керамики содержит поры размером 4–10 мкм. Некоторые слои и пластины содержали незначительное количество пор размером ~200 нм.

По всей видимости, формирование субмикронной микроструктуры стало возможным благодаря сдерживанию роста зерен из-за гетерофазных взаимодействий между компонентами, имеющими разное мольное соотношение Са/Р, а именно: СаО (Са/Р = ∞), СаСО<sub>3</sub> (Са/Р = ∞), ГАП

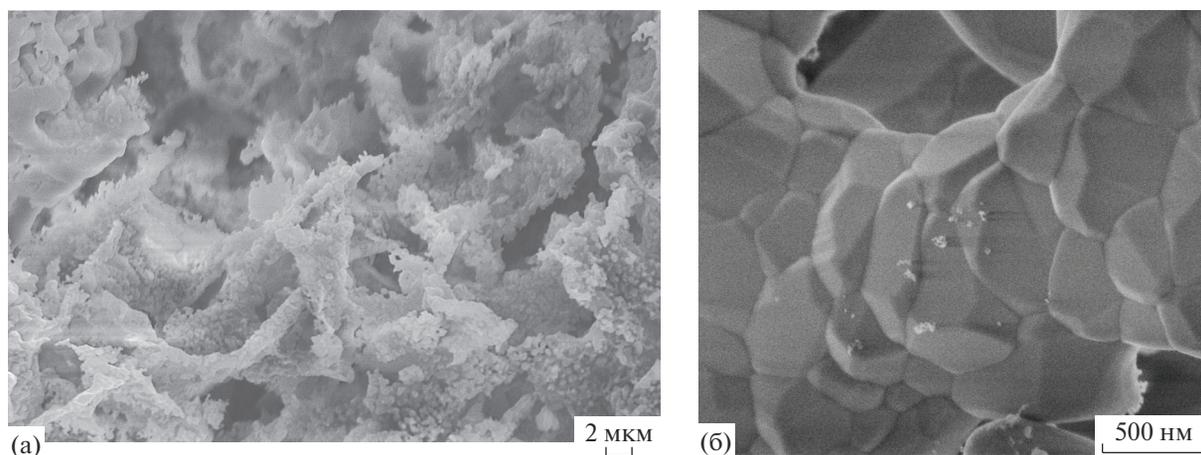


Рис. 9. Микрофотографии скола образца керамики, фазовый состав которой представлен  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , после обжига при  $1000^\circ\text{C}$ .

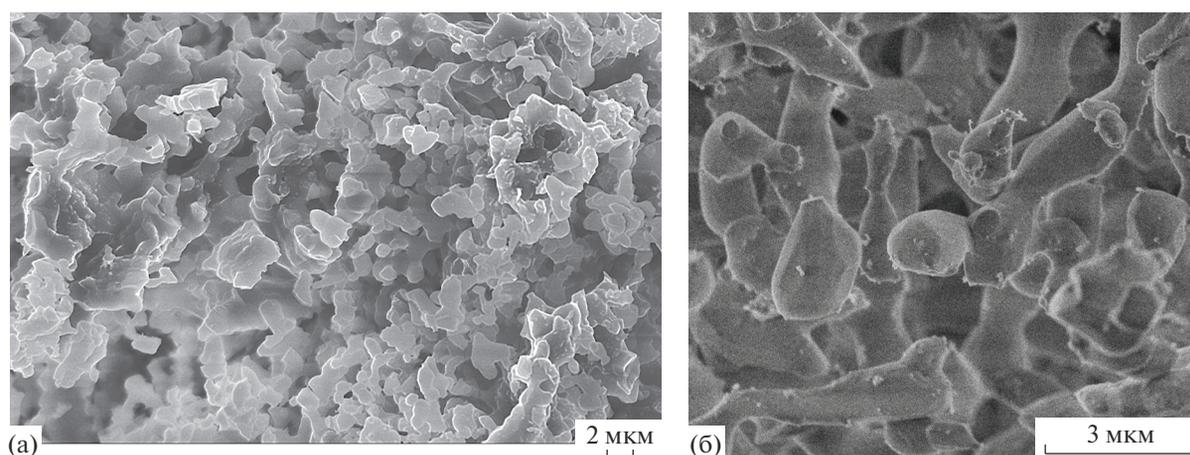


Рис. 10. Микрофотографии скола образца керамики, фазовый состав которого представлен  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , после обжига при  $1100^\circ\text{C}$ .

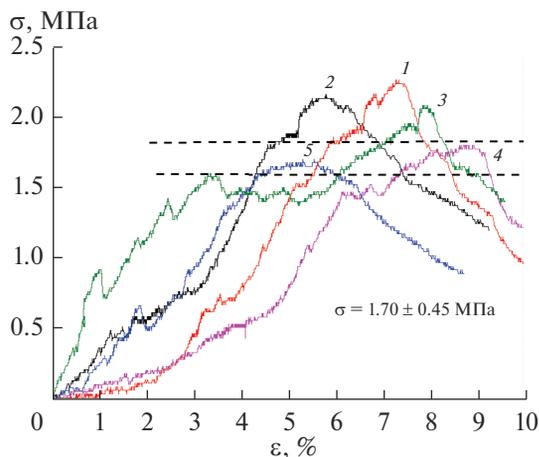
( $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$ ) и  $\beta\text{-ПФК}$  ( $\text{Ca}/\text{P} = 1$ ), приводящих к формированию  $\beta\text{-ТКФ}$  (реакции (15)–(17)). Присутствие пластинчатых частиц брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и монетита  $\text{CaHPO}_4$  в структуре цементного камня, а также протекание гетерофазных реакций образования  $\beta\text{-ТКФ}$  сдерживали уплотнение керамики в обжиге. Можно предположить, что образование фазы  $\beta\text{-ТКФ}$  осуществлялось на поверхности микроразмерных пластинчатых частиц брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /монетита  $\text{CaHPO}_4$ /ПФК  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Микроструктура керамики, фазовый состав которой представлен  $\beta\text{-ТКФ}$ , после обжига при  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 10), сложена зернами с размером 2–5 мкм. Размер зерен при увеличении температуры обжига с  $1000$  до  $1100^\circ\text{C}$  вырос существенно, примерно в 10 раз. В микроструктуре присутству-

ет значительное количество пор с размерами в интервалах 4–8 и 1–3 мкм.

Диаграммы деформация–напряжение при испытании на сжатие для образцов керамики на основе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , полученных обжигом цементного камня при  $1000^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 11. Диаграмма для каждого образца представляет собой кривую, составленную из двух участков – с восходящим и нисходящим трендом, при этом оба участка имеют заметную случайную составляющую. Восходящая часть соответствует этапу нарастания усилия, когда образец сохраняет достаточную целостность и оказывает сопротивление. На втором этапе образец фактически разрушен на несколько крупных частей и нести нагрузку не способен.

Заметная пилообразность диаграмм свидетельствует о происходящих во время нагружения ло-



**Рис. 11.** Диаграммы деформация–напряжение при испытании на сжатие для образцов керамики на основе  $\beta$ -ТКФ, полученных обжигом цементного камня при  $1000^\circ\text{C}$ .

кальных разрушениях, после каждого из которых напряжения в образце перераспределяются за счет, пусть и небольшой, упругой податливости материала, а также за счет упругости контактной поверхности испытательной машины. После каждого такого события образец не утрачивает целостности и готов воспринимать более высокую нагрузку.

Локальные разрушения образца происходят, как правило, в зоне его контакта с рабочими поверхностями испытательной машины и носят отчасти случайный характер, поскольку из-за малого размера образца флуктуации напряжения на его микроструктуре и шероховатостях становятся существенными. Случайность локальных разрушений определяет случайный характер всего процесса нагружения, в результате чего восходящие части диаграмм от образца к образцу в целом сильно отличаются. Тем не менее, в любом случае наступает стадия, когда очередное перераспределение нагрузки не дает увеличения несущей способности образца и небольшая серия локальных разрушений при практически одном и том же усилии завершается расколом образца на несколько крупных частей. Данное усилие можно было бы считать предельным, однако его величина сильно разнится для испытанных образцов, поэтому предел прочности предлагается считать другую величину, несколько меньшую.

На диаграмме большинства образцов можно выделить “полочку” – относительно горизонтальный участок, предшествующий этапу полного разрушения (рис. 11). Обращает на себя внимание, что разброс высоты этого участка от образца к образцу сравнительно невелик. Его наличие свидетельствует о том, что при сравнительно одинаковой для всех образцов нагрузке происходит

накопление большого количества локальных, но критических разрушений еще до окончательного разрушения. Величина указанной нагрузки является барьером, который преодолевают только некоторые образцы, и можно предположить, что преодоление происходит во многом за счет сцепления фрагментов образца шероховатыми поверхностями сколов.

Указанный предел прочности для испытанных образцов 1–5 принимается равным соответственно 1.50, 1.60, 1.70, 1.85, 1.90 МПа (см. рис. 11). Его среднее значение равно 1.7 МПа, а доверительный интервал  $\pm 0.45$  МПа. Последняя величина получена как утроенное среднеквадратичное отклонение в предположении, что отклонения подчиняются нормальному закону распределения.

Таким образом, предел прочности материала на сжатие считается равным  $1.70 \pm 0.45$  МПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан оригинальный подход к получению субмикронной ультрапористой керамики с фазовым составом, представленным  $\beta$ -ТКФ ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Данный подход предполагает подготовку порошковой смеси компонентов с заданным соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$ , способных вступать в реакцию химического связывания, и подготовку подвижной пасты (высококонцентрированной водной суспензии) на ее основе; формование образцов цементного камня; обжиг образцов цементного камня для получения керамики.

Образцы цементного камня были приготовлены из порошковой смеси с мольным соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$ , включающей ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , тетрагидрат цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и моногидрат дигидрофосфата кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В качестве жидкости затворения, обеспечивающей возможность пластического формования и инициирующей реакцию химического связывания в этой порошковой смеси, использовали дистиллированную воду. Паста, включающая  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и воду, обладала подвижностью и продолжительным периодом (30–40 мин) до начала схватывания.

Фазовый состав цементного камня был представлен брушитом  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также исходными компонентами, не вступившими в реакцию. Компоненты цементного камня с заданным мольным соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$  подвергались при нагревании дегидратации и разложению. Продукты термического разложения и дегидратации затем принимали участие в гетерофазных реакциях, в результате которых после обжига при 1000 и  $1100^\circ\text{C}$  формировался целевой фазовый состав керамики, представленный  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Реакция  $\beta$ -ПФК ( $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) с равномерно распределенным по образцу оксидом кальция, образовавшимся в результате термической конверсии цитрата кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , рассматривается в настоящей статье как причина формирования ультразернистой керамики с размером зерен 200–600 нм при 1000°C.

Присутствие пластинчатых частиц брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в структуре цементного камня, превращающихся при нагревании в монетит  $\text{CaHPO}_4$ , а затем  $\gamma$ -ПФК и  $\beta$ -ПФК, сдерживало уплотнение керамики при обжиге и обусловило формирование ультрапористой (пористость до 78–80% при 1100–1000°C) структуры с размером микропор около 4–10 мкм. Кроме того, ажурные слои и пластины, образующие керамический материал, содержали некоторое количество пор размером ~200 нм. Присутствие в керамическом материале микропор, образованных пластинами, и нанопор в структуре самих пластин позволяет делать вывод о формировании бимодальной (микро/нано) размерной пористости.

Ультрапористая субмикронная биосовместимая и биорезорбируемая керамика на основе  $\beta$ -ТКФ с относительной плотностью 20–21%, размером зерна 200–600 нм и прочностью на сжатие 1.6–1.8 МПа, полученная обжигом при 1000°C цементного камня, приготовленного из порошковой смеси с мольным соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.5$ , включающей ГАП  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , может быть рекомендована для применения в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00550. Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”, приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках национального проекта “Наука” и в рамках Программы развития МГУ. Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tavoni M., Dapporto M., Tampieri A., Sprio S.* Bioactive Calcium Phosphate-Based Composites for Bone Regeneration // *J. Compos. Sci.* 2021. V. 5. № 9. P. 1–27. <https://doi.org/10.3390/jcs5090227>
2. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. С. 204.
3. *Dorozhkin S.V., Epple M.* Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V. 41. № 17. P. 3110–3146. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020902\)41:17<3130::AID-ANIE3130>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020902)41:17<3130::AID-ANIE3130>3.0.CO;2-1)
4. *Putlyaev V.I., Safronova T.V.* A New Generation of Calcium Phosphate Biomaterials: the Role of Phase and Chemical Compositions // *Glass Ceram.* 2006. V. 63. № 3–4. P. 99–102. <https://doi.org/10.1007/s10717-006-0049-1>
5. *Putlyaev V.I., Safronova T.V.* Chemical Transformations of Calcium Phosphates During Production of Ceramic Materials on Their Basis // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1328–1341. <https://doi.org/10.1134/S0020168519130028>
6. *Safronova T.V., Kiselev A.S., Selezneva I.I., Shatalova T.B., Lukina Y.S., Filippov Y.Y., Toshev O.U., Tikhonova S.A., Antonova O.S., Knotko A.V.* Bioceramics Based on Calcium Pyrophosphate // *Materials.* 2022. V. 15. № 9. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/ma15093105>
7. *Bohner M., Santoni B.L.G., Döbelin N.*  $\beta$ -Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // *Acta Biomater.* 2020. V. 113. P. 23–41. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>
8. *Tikhonova S.A., Evdokimov P.V., Prosvirnin D.V., Putlyaev V.I.* Formation of Porous  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Based Ceramic from Photocurable Emulsions // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2022. № 13. P. 205–210. <https://doi.org/10.1134/S2075113322010361>
9. *Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A.* Nanocrystalline Calcium Phosphate Ceramics in Biomedical Engineering // *Mater. Sci. Eng., C.* 2007. V. 27. № 3. P. 441–449. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.018>
10. *Suchanek W., Yoshimura M.* Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. № 1. P. 94–117. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0015>
11. *Каназав Т.* Неорганические фосфатные материалы; Пер. с яп. Киев: Наукова думка, 1998. С. 17–109.
12. *Elliot J.C.* Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Amsterdam: Elsevier, 1994.
13. *Hill W.L., Faust G.T., Reynolds D.S.* The Binary System  $\text{P}_2\text{O}_5$ – $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  // *Am. J. Sci.* 1944. V. 242. № 9. P. 457–477. <https://doi.org/10.2475/ajs.242.9.457>
14. *Bohner M.* Calcium Orthophosphates in Medicine: from Ceramics to Calcium Phosphate Cements // *Injury.* 2000. V. 31. D37–D47. [https://doi.org/10.1016/S0020-1383\(00\)80022-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1383(00)80022-4)
15. *Kokubo T., Kim H.-M., Kawashita M.* Novel Bioactive Materials with Different Mechanical Properties // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 13. P. 2161–2175. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00044-9](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00044-9)
16. *Dorozhkin S.V.* Calcium Orthophosphates // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 4. P. 1061–1095. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1467-8>
17. *Hing K.A.* Bioceramic Bone Graft Substitutes: Influence of Porosity and Chemistry // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005. V. 2. № 3. P. 184–199. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02020.x>
18. *Safronova T.V., Selezneva I.I., Tikhonova S.A., Kiselev A.S., Davydova G.A., Shatalova T.B., Lariov D.S., Rau J.V.* Biocompatibility of Biphasic  $\alpha$ ,  $\beta$ -

- Tricalcium Phosphate Ceramics in Vitro // *Bioactiv. Mater.* 2020. V. 5. № 2. P. 423–427.  
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.007>
19. *Eanes E.D.* Thermochemical Studies on Amorphous Calcium Phosphate // *Calcif. Tissue. Res.* 1970. V. 5. № 1. P. 133–145.  
<https://doi.org/10.1007/BF02017543>
  20. *Safronova T.V., Putlyaev V.I., Avramenko O.A., Shekhirov M.A., Veresov A.G.* Ca-Deficient Hydroxyapatite Powder for Producing Tricalcium Phosphate-Based Ceramics // *Glass Ceram.* 2011. V. 68. № 1–2. P. 28–32.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-011-9315-y>
  21. *Gibson I.R., Rehman I., Best S.M., Bonfield W.* Characterization of the Transformation from Calcium-Deficient Apatite to  $\beta$ -Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2000. V. 11. № 9. P. 533–539.  
<https://doi.org/10.1023/a:1008961816208>
  22. *Villet-Regi M., Rodriguez L.M., Salinas A.J.* Synthesis and Characterization of Calcium Deficient Apatite // *Solid State Ionics.* 1997. V. 101–103. P. 1279–1285.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00213-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00213-0)
  23. *Сафронова Т.В.* Неорганические материалы для регенеративной медицины // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 5. С. 467–499.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21050067>
  24. *LeGeros R.Z.* Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates // *Clin. Orthop.* 2002. V. 395. P. 81–98.  
<https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009>
  25. *Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Орлов Н.К., Климашина Е.С., Сафронова Т.В.* Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 11. С. 1462–1471.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14110087>
  26. *Rey C., Combes C., Drouet C., Grossin D.* Bioactive Ceramics: Physical Chemistry // *Compr. Biomater.* 2011. P. 187–221.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055294-1.00178-1>
  27. *Pan Y., Huang J.-L., Shao C.Y.* Preparation of  $\beta$ -TCP with High Thermal Stability by Solid Reaction Route // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 38. № 5. P. 1049–1056.  
<https://doi.org/10.1023/a:1022354015226>
  28. *Safronova T.V., Putlyaev V.I., Ivanov V.K., Knot'ko A.V., Shatalova T.B.* Powders Mixtures Based on Ammonium Hydrophosphate and Calcium Carbonate for Preparation of Biocompatible Porous Ceramic in the CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System // *Refract. and Ind. Ceram.* 2016. V. 56. № 5. P. 502–509.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-016-9877-x>
  29. *Гузман И.Я.* Химическая технология керамики. М.: ООО РИФ “Стройматериалы”, 2003. С. 496.
  30. *Woodard J.R., Hilldore A.J., Lan S.K., Park C.J., Morgan A.W., Eurell J.A.C., Wagoner Johnson A.J.* The Mechanical Properties and Osteoconductivity of Hydroxyapatite Bone Scaffolds with Multi-Scale Porosity // *Biomaterials.* 2007. V. 28. № 1. P. 45–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.0>
  31. *Stuart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J.* Processing Routes to Macroporous Ceramics: a Review // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
  32. *Madhavi S., Ferraris C., White T.J.* Synthesis and Crystallization of Macroporous Hydroxyapatite // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 9. P. 2838–2845.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.039>
  33. *Krut'ko V.K., Maslova L.Yu., Musskaya O.N., Safronova T.V., Kulak A.I.* Calcium Phosphate Ceramic Foam Obtained by Firing a Hydroxyapatite – Monocalcium Phosphate Monohydrate Powder Mixture // *Glass Ceram.* 2022. V. 78. № 11–12. P. 476–480.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-022-00435-y>
  34. *Sepulveda P., Ortega F.S., Innocentini D.M., Pandolfelli V.C.* Properties of Highly Porous Hydroxyapatite Obtained by the Gelcasting of Foams // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 12. P. 3021–3024.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01677.x>
  35. *Liu D.-M.* Preparation and Characterization of Porous Hydroxyapatite Bioceramic Via a Slip-Casting Route // *Ceram. Int.* 1998. V. 24. № 6. P. 441–446.  
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(97\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(97)00033-3)
  36. *Spiridonov Y.A., Orlova L.A.* Problems of Foam Glass Production // *Glass Ceram.* 2003. V. 60. № 9/10. P. 313–314.  
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000008234.79970.2c>
  37. *Beletskii B.I., Mastryukova D.S., Vlasova E.B.* Development of Implant Materials with a Gradient Porous Structure for Neurosurgery // *Glass Ceram.* 2003. V. 60. № 9/10. P. 270–273.  
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000008225.96109.90>
  38. *Safronova T.V., Putlyaev V.I., Shekhirov M.A., Kuznetsov A.V.* Disperse Systems in Calcium Hydroxyapatite Ceramics Technology // *Glass Ceram.* 2007. V. 64. № 1–2. P. 22–26.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-007-0006-7>
  39. *Orlov N.K., Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Klimashina E.S., Milkin P.A.* Resorption of Ca<sub>3-x</sub>M<sub>2x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Na, K) Calcium Phosphate Bioceramics in Model Solutions // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 5. P. 500–508.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168518050096>
  40. *Сафронова Т.В., Белокозенок М.А., Яхёев Ш.О., Шаталова Т.Б., Казакова Г.К., Перанидзе К.Х., Тошев О.У., Хасанова С.С.* Керамика на основе порошка CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, синтезированного из Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 8. С. 910–917.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21080273>
  41. *Safronova T.V., Chichulin S.N., Shatalova T.B., Filipov Ya.Yu.* Powder Mixture for the Production of Microporous Ceramics Based on Hydroxyapatite // *Ceramics.* 2022. V. 5. № 1. P. 108–119.  
<https://doi.org/10.3390/ceramics5010010>
  42. *Беляков А.В.* Методы получения наноразмерных порошков из неорганических неметаллических материалов. М.: Российский химико-технологический университет, 2011. С. 191. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19613430>
  43. *Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G., Messing G.L.* Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (AYZ) Eutectic Composition Ceramic Microcomposites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. № 3. P. 649–656.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.011>
  44. *Hosoi K., Hashida T., Takahashi H., Yamasaki N., Korenaga T.* New Processing Technique for Hydroxyapatite Ceramics by the Hydrothermal Hot-Pressing Method // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 10. P. 2771–2774.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb09048.x>

45. Orlov N., Kiseleva A., Milkin P., Evdokimov P., Putlayev V., Günster J., Biesuz M., Sglavo V.M., Tyablikov A. Sintering of Mixed Ca–K–Na Phosphates: Spark Plasma Sintering vs Flash-Sintering // *Open Ceram.* 2021. V. 5. P. 100072. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100072>
46. Abyzov A.M. Research on the Development of High-Quality Aluminum Oxide Ceramic (Review). Part 1. Sintering with Additives, Reactive Sintering, Production of Reinforced Composites // *Glass Ceram.* 2018. V. 75. № 7–8. P. 8–19. <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0074-x>
47. Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. Нанокерамика на основе гидроксипатита // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 22–31. <https://istina.msu.ru/publications/article/434590/>
48. Safronova T.V., Putlyayev V.I., Shekhirev M.A., Tretyakov Y.D., Kuznetsov A.V., Belyakov A.V. Densification Additives for Hydroxyapatite Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. № 10. P. 1925–1932. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.012>
49. Fang Z.Z., Wang H. Densification and Grain Growth During Sintering of Nanosized Particles // *Int. Mater. Rev.* 2008. V. 53. № 6. P. 326–352. <https://doi.org/10.1179/174328008X353538>
50. Elbadawi M., Wally Z.J., Reaney I.M. Porous Hydroxyapatite-Bioactive Glass Hybrid Scaffolds Fabricated Via Ceramic Honeycomb Extrusion // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 8. P. 3541–3556. <https://doi.org/10.1111/jace.15514>
51. Musskaya O.N., Krut'ko V.K., Kulak A.I., Filatov S.A., Batyrev E.V., Safronova T.V. Calcium Phosphate Compositions with Polyvinyl Alcohol for 3D Printing // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 1. P. 192–197. <https://doi.org/10.1134/S2075113320010268>
52. Buswell R.A., Leal de Silva W.R., Jones S.Z., Dirrenberger J. 3D Printing Using Concrete Extrusion: A Roadmap for Research // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 112. P. 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.006>
53. Safronova T.V., Korneichuk S.A., Shatalova T.B., Lukina Yu S., Sivkov S.P., Filippov Ya. Yu., Krut'ko V.K., Musskaya O.N. Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ceramic Obtained by Firing β-Tricalcium Phosphate and Monocalcium Phosphate Monohydrate Based Cement Stone // *Glass Ceram.* 2020. V. 77. № 5–6. P. 165–172. <https://doi.org/10.1007/s10717-020-00263-y>
54. Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Тошев О.У., Казакова Г.К., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Малушин К.В., Азизян-Каландараг Я. Керамика на основе пирофосфата кальция, полученная обжигом цементного камня // Техника и технология силикатов. 2020. Т. 27. № 1. С. 17–20. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44820756>
55. Safronova T.V., Shatalova T.B., Filippov Ya. Yu., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Safronov A.S., Toshev O.U. Ceramics in the Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> System Obtained by Annealing of the Samples Made from Hardening Mixtures Based on Calcium Citrate Tetrahydrate and Monocalcium Phosphate Monohydrate // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2020. V. 11. № 4. P. 777–786. <https://doi.org/10.1134/S2075113320040334>
56. Toshev O.U., Safronova T.V., Kaimonov M.R., Shatalova T.B., Klimashina E.S., Lukina Y.S., Malyutin K.V., Sivkov S.P. Biocompatibility of Ceramic Materials in Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> System Obtained via Heat Treatment of Cement-Salt Stone // *Ceramics.* 2022. V. 5. № 3. P. 516–532. <https://doi.org/10.3390/ceramics5030039>
57. Toshev O.U., Safronova T.V., Kazakova G.K., Shatalova T.B., Boytsova O.V., Lukina Yu.S., Sivkov S.P. Ceramics Based on Sodium Rhenanite CaNaPO<sub>4</sub>, Obtained via Firing of Composite Cement-Salt Stone // *J. Compos. Sci.* 2022. V. 6. P. 1–10. <https://doi.org/10.3390/jcs6100314>
58. PDF-4+ Database. Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2010. <https://www.icdd.com/pdf-2/>
59. Hurle K., Oliveira J.M., Reis R.L., Pina S., Goetz-Neunhoeffer F. Ion-Doped Brushite Cements for Bone Regeneration // *Acta Biomater.* 2021. V. 123. P. 51–71. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.01.004>
60. Sarda S., Fernández E., Nilsson M., Balcells M., Planell J.A. Kinetic Study of Citric Acid Influence on Calcium Phosphate Bone Cements as Water-Reducing Agent // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. V. 61. № 4. P. 653–659. <https://doi.org/10.1002/jbm.10264>
61. Bohner M., Lemaître J., Ring T.A. Effects of Sulfate, Pyrophosphate, and Citrate Ions on the Physicochemical Properties of Cements Made of Beta-Tricalcium Phosphate-Phosphoric Acid-Water Mixtures // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 6. P. 1427–1434. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08746.x>
62. Safronova T.V., Shatalova T.B., Tikhonova S.A., Filippov Y.Y., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kononenko N.E. Synthesis of Calcium Pyrophosphate Powders from Phosphoric Acid and Calcium Carbonate // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2021. V. 12. P. 986–992. <https://doi.org/10.1134/S2075113321040353>
63. Zhou H., Yang L., Gbureck U., Bhaduri S.B., Sikder P. Monetite, an Important Calcium Phosphate Compound – Its Synthesis, Properties and Applications in Orthopedics // *Acta Biomaterial.* 2021. V. 127. P. 41–55. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.03.050>
64. Seham A.A. Mansour. Thermal Decomposition of Calcium Citrate Tetrahydrate // *Thermochim Acta.* 1994. V. 233. № 2. P. 243–256. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)85118-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)85118-2)
65. Dosen A., Giese R.F. Thermal Decomposition of Brushite, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O to Monetite CaHPO<sub>4</sub> and the Formation of an Amorphous Phase // *Am. Miner.* 2011. V. 96. № 2–3. P. 368–373. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3544>
66. Safronova T.V., Putlyayev V.I., Filippov Ya. Yu., Krut'ko A.V., Klimashina E.S., Peranidze K.Kh., Evdokimov P.V., Vladimirova S.A. Powders Synthesized from Calcium Acetate and Mixed-Anionic Solutions, Containing Orthophosphate and Carbonate Ions, for Obtaining Bioceramic // *Glass Ceram.* 2018. V. 75. № 3. P. 118–123. <https://doi.org/10.1007/s10717-018-0040-7>
67. Jinlong N., Zhenxi Z., Dazong J. Investigation of Phase Evolution during the Thermochemical Synthesis of Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Synt. Proc.* 2001. V. 9. № 5. P. 235–240. <https://doi.org/10.1023/A:1015243216516>
68. Safronova T., Putlayev V., Shekhirev M. Resorbable Calcium Phosphates-Based Ceramics // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2013. V. 52. № 5. P. 357–363. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9534-6>

УДК 546.654:547.581

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНА И НЕОДИМА С ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. **Б. Т. Усубалиев**<sup>1</sup>, М. К. Муншиева<sup>2</sup>,  
С. Р. Мамедова<sup>2, \*</sup>, Ф. Б. Алиева<sup>2</sup>, Э. М. Мовсумов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии”, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ 1001 Азербайджан

<sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии им. Академика М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный аграрный университет,  
пр. Ататюрка, 262, Гянджа, AZ 2000 Азербайджан

\*e-mail: iradam@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 20.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Комплексом физико-химических исследований установлены состав и химическая формула впервые синтезированных соединений лантана и неодима с фталевой кислотой. Показано, что они имеют схожие химические формулы –  $\text{La}_2(\text{L})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}_2(\text{L})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрен ход термической деструкции синтезированных соединений. Предложенная схематическая структура комплекса La состоит из зигзагообразных полимерных 2D-слоев, которые, сшиваясь с молекулами воды, превращаются в 3D-структуру – супрамолекулу.

**Ключевые слова:** лантан, неодим, фталевая кислота, изоструктурность, термическая деструкция, супрамолекула

**DOI:** 10.31857/S0002337X22100153

### ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе имеется достаточное количество публикаций, посвященных люминесцирующим комплексным соединениям лантаноидов с органическими лигандами и их практическому применению в различных отраслях науки и промышленности: в качестве защитных покрытий [1], люминесцентных зондов [2], сигнальной части в хемосенсорах [3]. Одним из важнейших практических направлений является использование комплексов лантаноидов в качестве светоизлучающего слоя в органических светоизлучающих диодах, лазерах [4].

Лантаноидные ионы имеют уникальный характерный спектр испускания, положение пиков в котором при смене лигандов практически постоянно, изменяются только интенсивность и характер (расщепление) спектров. Поэтому задача поиска новых люминесцирующих комплексных соединений сводится к подбору (высокой вероятности образования триплетного уровня, его оптимального расположения по отношению к излучающему уровню лантаноида, хорошей координирующей способности) для каждого иона лантаноида.

При получении люминесцирующих координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами учитывают их фото- и термическую стабильность [5–11]. В этом отношении заметное преимущество имеют координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, обладающие не только хорошими поглощающими свойствами, но также фото- и термической стабильностью. Преимуществом этих комплексных соединений является наличие в молекуле лиганда хромофора, эффективно поглощающего энергию возбуждения, что позволяет увеличить квантовый выход люминесценции соединения [12–26]. Поэтому синтез и исследование люминесцирующих карбоксилатов редкоземельных элементов является весьма актуальной задачей.

Цель данной работы – синтез, физико- и структурно-химический анализы комплексных соединений лантана и неодима с фталевой кислотой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании были применены методы элементного, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа образцов

Соединение	Молекулярная масса	Брутто-формула	Содержание, % (найдено/вычислено)		
			La, Nd	C	H
$\text{La}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_7$	895.82	$\text{La}_2\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{19}$	30.12/31.00	31.49/32.16	2.98/2.92
$\text{Nd}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6$	888.48	$\text{Nd}_2\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$	32.45/32.81	32.43/32.78	2.72/2.61

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе CommanderSample ID (CoupledTwoTheta) с медным катодом.

ИК-спектры поглощения снимали на приборе Nicole 1810 фирмы ThermoScientific в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле при комнатной температуре.

Термический анализ проводили на дериватографе STA-449, F-3 (ФРГ) в азотной среде.

Элементный анализ на C, H выполнен на анализаторе CHNSO⟨E⟩ фирмы ERBA. Содержание металлов рассчитывали из кривой потери массы по количеству оксидов, полученных после нагревания на дериватографе до 900°C.

**Синтез комплексных соединений.** Для синтеза комплексных соединений использовали лантан азотнокислый, неодим серноокислый 8-водный, соду  $\text{NaHCO}_3$  (“х. ч.”) и фталевую кислоту (“х. ч.”).

Взвешивали две навески фталевой кислоты по 0.498 г (0.003 моль) и каждую растворяли в 50 мл дистиллированной воды с прибавлением к каждой 0.5040 г (0.006 моль)  $\text{NaHCO}_3$ . К полученным горячим растворам постепенно прибавляли 1.9586 г (0.002 моль) и 1.443 г (0.002 моль) водорастворимых солей  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.” 99.9%) и  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.” 99.9%) соответственно.

Отфильтрованные осадки сначала промывали несколько раз дистиллированной теплой водой, а потом бензолом и высушивали вначале на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 50°C. Получены порошки белого и светло-фиолетового цвета соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы синтезированных соединений представлены на рис. 1. Анализ рентгенограмм показал, что полученные соединения состоят из одной фазы и высококристалличны. Максимумы присутствуют на всей дифрактограмме, т.е. соединения имеют высокую симметрию: 13.82°, 13.29°, 7.51° для La-фталата и 13.98°, 10.94°, 6.02° для Nd-фталата. Как видно из дифрактограмм, они не идентичны, хотя можно было ожидать идентичности исходя из соображений, что эти редкоземельные элементы (La, Nd) находятся в первой

изоструктурной группе, т.е. в первой пятерке в ряду лантаноидов.

Элементный состав синтезированных образцов комплексных соединений представлен в табл. 1.

По результатам химического элементного анализа можно сделать вывод, что составы полученных соединений отвечают химическим формулам гептаакватрифталата дилантана (III) и гексаакватрифталата динодима (III) и они не изоструктурны (рис. 1а и 1б).

ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений показало, что в ИК-спектрах (рис. 2) в областях 1586, 1465, 1548, 1421 и 1510, 1382  $\text{cm}^{-1}$ ; 1587, 1465, 1544, 1414 и 1501, 1376  $\text{cm}^{-1}$  соответственно появляются четкие полосы, которые относятся к асимметричному ( $\nu_{as}$ ) и симметричному ( $\nu_s$ ) полосам поглощения карбоксильных групп фталевых дианионов. Разница между  $\nu_{as}$  и  $\nu_s$ , которая соответственно составляет 121, 127 и 128  $\text{cm}^{-1}$ ; 122, 130 и 125  $\text{cm}^{-1}$ , показывает, что карбоксилатные анионы фталевых кислот имеют хелатную функцию [13, 14].

Кроме того, в ИК-спектрах имеются широкие полосы в области 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  (максимум 3362  $\text{cm}^{-1}$ ), относящиеся к молекулам кристаллизационной воды. В ИК-спектрах также обнаружены полосы при 1608 и 1606  $\text{cm}^{-1}$  соответственно, отвечающие деформационным колебаниям молекул воды (НОН), что еще раз подтверждает наличие кристаллизационной воды в составе комплексных соединений.

Для определения количества, температуры удаления кристаллизационной воды и в целом характера термической деструкции комплексных соединений проведен термогравиметрический анализ в температурной области 20–900°C (скорость нагревания 10°C/мин, эталон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , атмосфера  $\text{N}_2$ ).

Из кривых термического анализа (рис. 3) комплексных соединений видно, что разложение фталата лантана происходит с эндотермическим эффектом с максимумом при температуре 102.4°C и соответствует удалению 1.5 молекул воды. При этом экспериментальная потеря массы составляет 3.23% (вычислено 3.08%). Второй эндотермический эффект появляется при температуре 237.2°C и также соответствует удалению 5.5 молекул во-

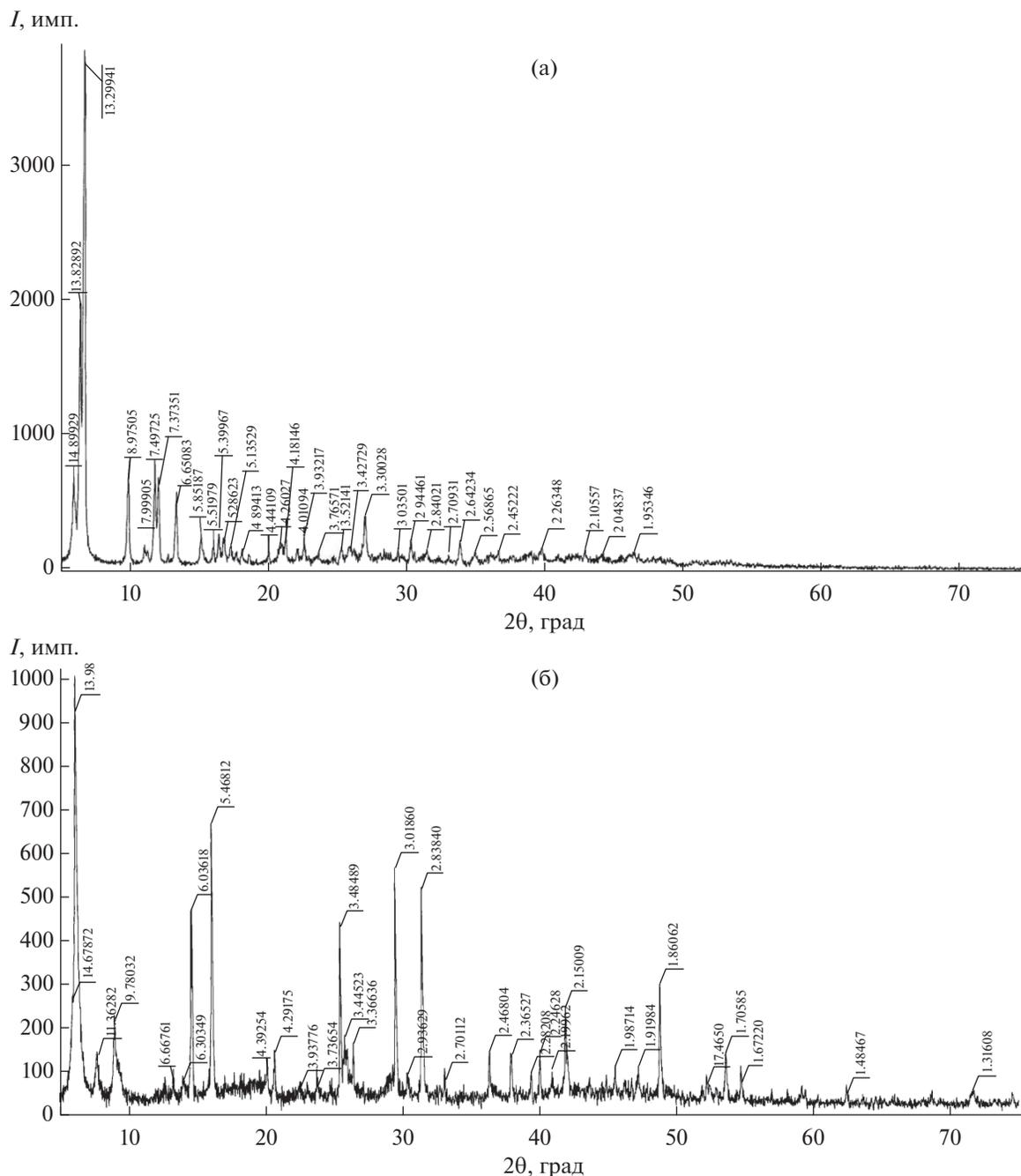


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{La}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_7$  (а),  $\text{Nd}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (б).

ды. При этом экспериментальная потеря массы составляет 11.0% (вычислено 10.05%).

Начиная приблизительно с  $300^\circ\text{C}$  происходит разложение безводного комплексного соединения, что сопровождается сначала эндотермическим эффектом с максимумом при температуре  $343.4^\circ\text{C}$  с переходом на экзотермический эффект с максимумами при  $483.5$  и  $535.9^\circ\text{C}$ . Это говорит о том, что при разложении безводного комплекса образуются промежуточные соединения и проис-

ходит их выгорание. На ДТА-кривой при слишком высокой температуре появляется четкий, но неглубокий эндотермический эффект с максимумом при  $783.2^\circ\text{C}$ . Этот эффект соответствует разложению оксалата лантана, который получается при поэтапном разложении и выгорании безводного комплексного соединения фталата лантана. Конечным продуктом термоллиза является  $\text{La}_2\text{O}_3$ , экспериментальный эффект составляет 32.12% (вычислено 36.35%). Следует подчеркнуть, что при по-

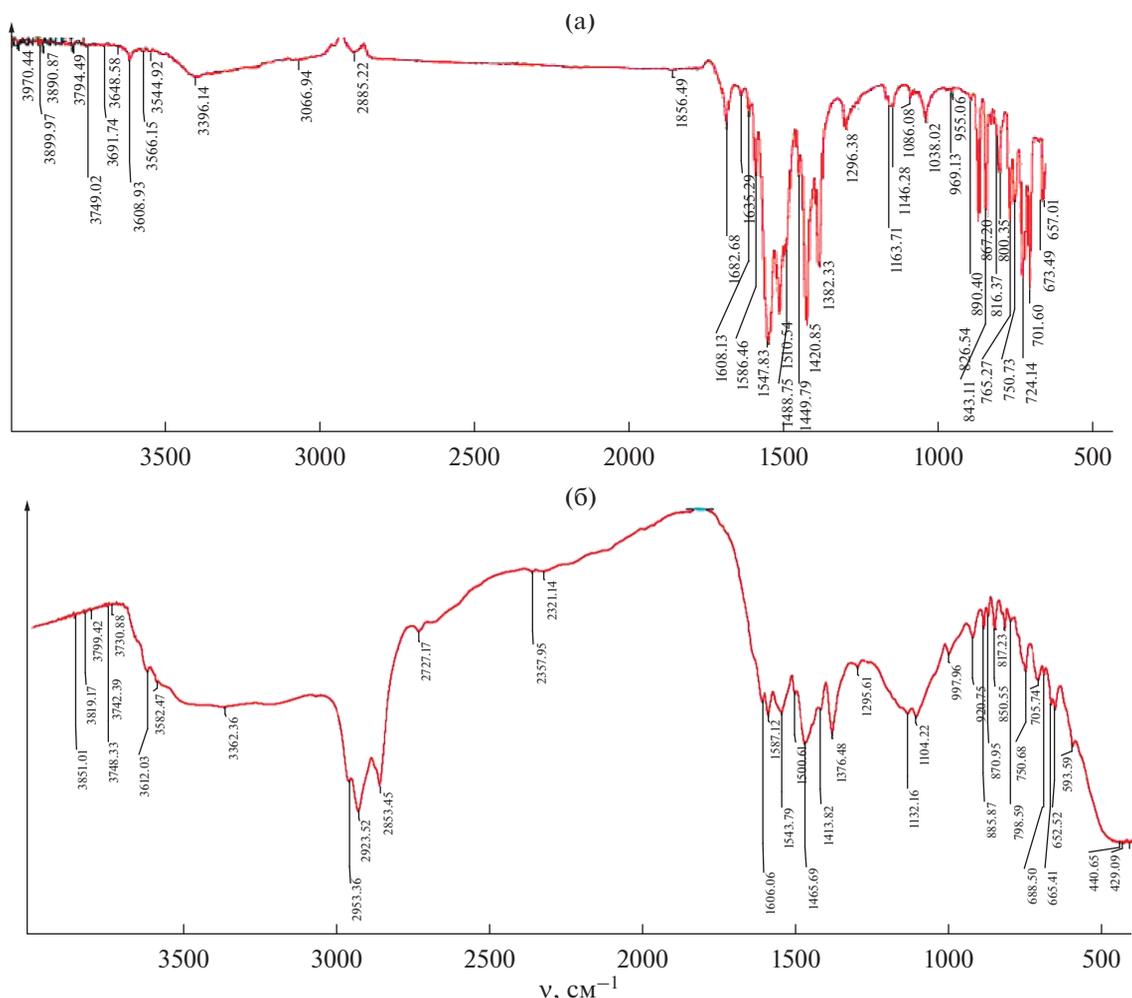
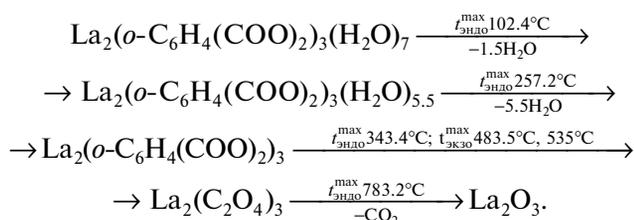


Рис. 2. ИК-спектры  $\text{La}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_7$  (а),  $\text{Nd}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_3(\text{H}_2\text{O})_6$  (б).

лучении оксида лантана используются только атомы кислорода карбоксильных анионов, потому что на кривой ТГ не наблюдается повышения массы.

Схема термической деструкции комплексного соединения фталата лантана представлена ниже:



Второй комплекс — Nd-фталат — устойчив до температуры  $148^\circ\text{C}$ . Важно отметить, что комплексное соединение с семью молекулами воды устойчиво до температуры  $80^\circ\text{C}$ .

После  $148^\circ\text{C}$  начинается разложение комплексного соединения, которое сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффек-

том с максимумом при  $177.3^\circ\text{C}$ . Этот эффект соответствует удалению двух молекул воды. При этом экспериментальная потеря массы составляет  $4.52\%$  (вычислено  $4.01\%$ ). Сразу после этого на кривой ДТА появляется широкий неглубокий эндотермический эффект с максимумом при  $252.5^\circ\text{C}$ . При этом экспериментальная потеря массы составляет  $8.00\%$  (вычислено  $8.2\%$ ), что соответствует удалению четырех молекул воды. После удаления кристаллизационной воды начинается разложение безводного комплексного соединения. Интенсивное выгорание органической части молекулы происходит в узком температурном интервале  $510\text{--}600^\circ\text{C}$  с ярко выраженным экзотермическим эффектом с максимумом  $548.7^\circ\text{C}$ . При экзотермическом процессе экспериментальная потеря массы составляет  $48.0\%$  (вычислено  $49\%$ ), что соответствует полному выгоранию органической части молекулы без трех атомов кислорода. Конечным продуктом термолиты комплексного соединения является  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

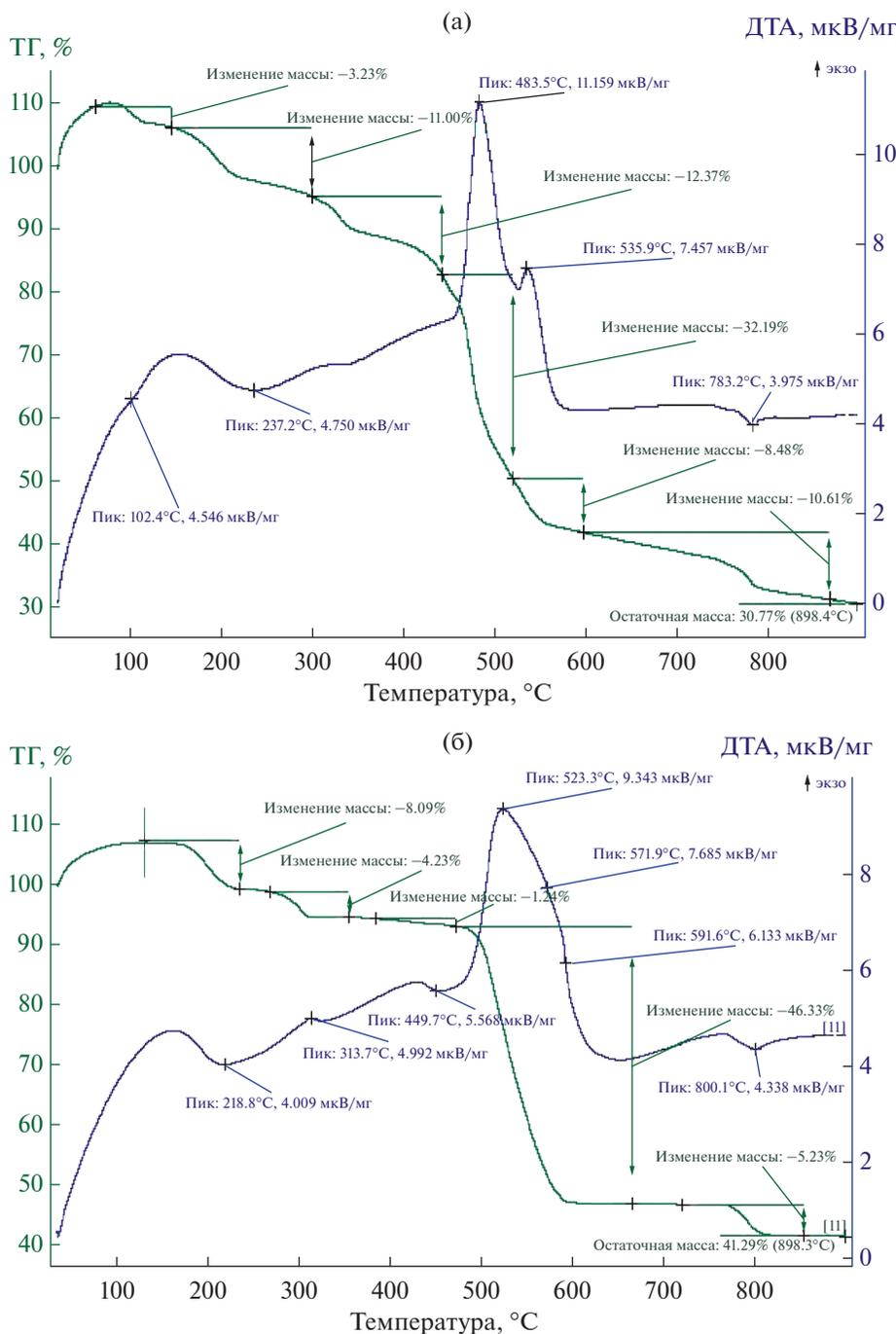


Рис. 3. Результаты термического анализа La<sub>2</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> (а), Nd<sub>2</sub>(o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (б).

Схема термической деструкции комплексного соединения фталата неодима представлена ниже:



Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что, несмотря на близость химических формул комплексных соединений, они имеют разные структуры и их термическая деструкция происходит по различным схемам.

Сравнение ТГ-кривых комплексных соединений показывает, что во фталатном комплексе лантана 1.5 молекулы воды покидают кристаллическую решетку при низкой температуре 80°C

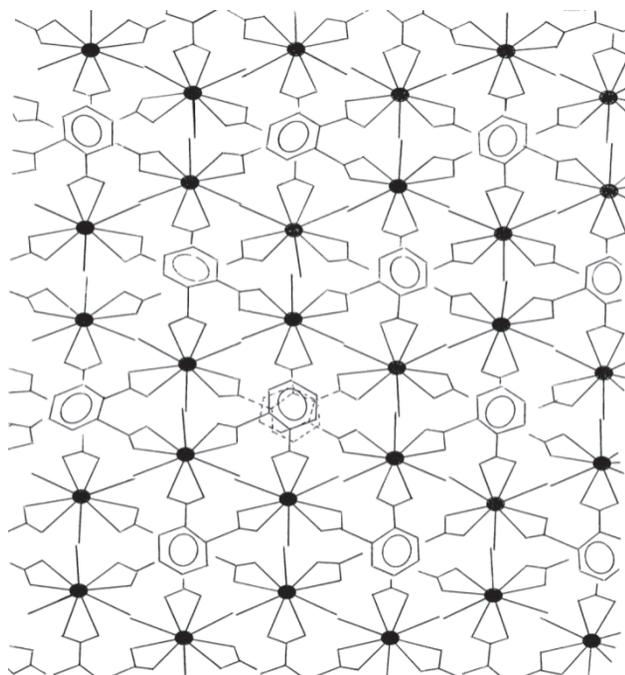


Рис. 4. Схематическая структура комплексного соединения  $[La_2(o-C_6H_4(COO)_2)_3(H_2O)_7]$ .

(эндотермический эффект при  $102.4^\circ C$ ), и это означает, что вода не входит в координацию центрального атома лантана и располагается в кристаллографических порах. Исходя из этого можно предположить, что в координацию каждого атома лантана входят 3 атома кислорода трех молекул воды и шесть атомов кислорода трех карбоксильных групп по хелатному типу. Таким образом, координационное число каждого атома лантана дополняется до 9, что свойственно лантану.

Исходя из вышеизложенного нами дана предполагаемая схематическая структура для комплексного соединения  $La_2(o-C_6H_4(COO)_2)_3 \cdot 7H_2O$  (рис. 4). Видно, что комплексное соединение состоит из зигзагообразных полимерных 2D-слоев. Молекулы воды, которые размещаются в кристаллографических порах, образуя как внутримолекулярные, так и межмолекулярные сети водородных связей, сшивают полимерные слои друг с другом, и таким образом образуется 3D-структура – супрамолекула [15, 16].

В случае комплекса неодима все молекулы воды также покидают кристаллическую решетку в 2 этапа, но при высоких температурах, т.е. конец первого эндотермического эффекта есть начало второго. Поэтому можно предположить, что все молекулы воды входят в координацию центральных атомов неодима.

Таким образом, предполагается, что в координацию каждого центрального атома неодима входят 3 атома кислорода трех молекул воды и 6 ато-

мов кислорода трех карбоксильных групп по хелатному типу, в результате чего образуются двумерные зигзагообразные полимерные слои, которые между собой соединены водородными связями, и 2D-структура превращается в 3D-структуру. Поэтому для комплекса  $Nd_2(o-C_6H_4(COO)_2)_3 \cdot 6H_2O$  предполагается схематическая структура, схожая со структурой фталата лантана.

Структурное различие этих двух соединений состоит в том, что в лантанном комплексе полимерные слои между собой связываются водородными связями через молекулы воды, находящиеся в межслоевом пространстве. А в случае комплекса неодима межслоевые шивки происходят за счет водородных связей между координационными молекулами воды, находящимися в различных слоях. Высокая термическая устойчивость фталата неодима по сравнению с фталатом лантана, вероятно, связана с этим.

Координация каждого центрального атома неодима дополняется до девяти, что также свойственно редкоземельным элементам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических исследований установлены состав и химические формулы впервые синтезированных соединений:  $La_2[o-C_6H_4(COO)_2] \cdot (H_2O)_7$  и  $Nd_2[o-C_6H_4(COO)_2] \cdot (H_2O)_6$ .

Предполагается, что в комплексе  $La_2[o-C_6H_4(COO)_2] \cdot 7H_2O$  полимерные слои, сшиваясь молекулами воды, находящимися в межслоевом пространстве, превращают 2D-структуру в 3D-структуру – супрамолекулу;

в комплексе  $Nd_2[o-C_6H_4(COO)_2] \cdot 6H_2O$  полимерные слои сшиваются водородными связями между координационными молекулами воды в различных слоях, и таким образом 2D-структура комплекса превращается в 3D-супрамолекулу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костромин Н.А., Сало Н.И. Проблемы химии и применения β-дикетонатов. М.: Наука, 1982. С. 31–38.
2. Золн В.Ф., Коренева Л.Д. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. С. 350.
3. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 334.
4. Kido S. Kido J., Okamoto Y. Organolanthanide Complexes for Electroluminescent Materials // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357. <https://doi.org/10.1021/cr010448y>
5. Bin Hu. Photoacoustic and Luminescence Spectra Study on the Effects of Chlorine Substituent on the Energy Transfer of Eu(III)-Chlorobenzoic Acid // Spectrochim. Acta, Part A. 2007. V. 66. P. 273–276.

6. *Pei J., Xiaotian G., Jianbo Y. et al.* Synthesis and Fluorescence Studies on Novel Complexes of Tb(III) and Eu(III) with 4-(9H-Carbazol-9-yl) Benzoic Acid // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 426. № 1–2. P. 363–367. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.030>
7. *Seward C., Hu N.-X., Wang S.* 1-D Chain and 3-D Grid Green Luminescent Terbium (III) Coordination Polymers:  $\{Tb(O_2CPh)_3(CH_3OH)_2(H_2O)\}_n$  and  $\{Tb(O_2CPh)_6(4,4'-bipy)_n\}$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. № 2. P. 134–137. <https://doi.org/10.1039/B007866M>
8. *Eliseeva S.V., Kotova O., Mirzov O. et al.* Electroluminescent Properties of the Mixed Ligand Complex of Terbium Salicylate with Triphenylphosphine Oxide // *Synth. Met.* 2004. V. 141. P. 225–230. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00405-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00405-3)
9. *Panadero S., Gomez D., Perz-Bendito A.* Use of Time-Resolved Lanthanide-Synthesized Luminescence for the Kinetic Determination of p-Aminobenzoic Acid // *Talanta.* 1998. V. 45. № 5. P. 777–786.
10. *Lin Q., Shi C.Y., Liang Y.J. et al.* Green Electroluminescence Generated from the thin Film Based on a Soluble Lanthanide Complex // *Synth. Met.* 2000. V. 114. P. 373–375. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00248-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00248-4)
11. *Cao G., Wang Z., Rong C.* The Structure of Catena – (bis-Naphthalene 1,8-Dicarboxylato, di Dysproziy (III)) // *Inorg. Chem. Compd.* 2013. № 30. P. 163–166.
12. *Михнев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеотехиздат, 1957. 853 с.
13. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 504 с.
14. *Меджидов А.А., Тагиев Д.Б.* Физические методы в химии. Баку: Элм, 2021. 196 с.
15. *Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. Т. 2. С. 558.
16. *Усубалиев Б.Т., Абдурахманова П.С., Мунишева М.К., Ганбаров Д.М.* Синтез и кристаллическая структура клатратного соединения  $Zn(C_6H_5COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot 2CH_3COOH$  // *Координационная химия.* 2010. Т. 36. № 11. С. 878–880.
17. *Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М.* Кристаллическая и молекулярная структура п-аминобензоата неодима(III) // *Журн. структур. химии.* 1981. Т. 22. № 3. С. 113–119.
18. *Хиялов М.С., Амирасланов И.Р., Мамедов Х.С., Мовсумов Э.М.* Кристаллическая и молекулярная структура п-аминобензоата диспрозия (III) // *Координац. химия.* 1981. Т. 7. № 3. С. 445–449.
19. *Ефремова Г.И., Бучкова Р.Т., Лапичкая А.В., Апрекс С.Б.* Термографическое и ИК-спектроскопическое исследование п-аминобензоатов РЗЭ // *Координац. химия.* 1977. Т. 22. № 4. С. 948–953.
20. *Гостинцев В.В., Вальцев В.К., Балашевский Г.Ф.* Синтез и исследование основных бензоатов редкоземельных элементов // *Журн. неорганич. химии.* 1976. Т. 21. № 8. С. 2030–2034.
21. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 505 с.
22. *Ройтерштейн Д.М., Пунтус Л.Н., Вараксина Е.А., Тайдаков И.В., Лысенко К.А.* Координационные полимеры редкоземельных элементов на основе дицианидноголиганда // *Координац. химия.* 2020. Т. 46. № 1. С. 17–25.
23. *Калиновская И.В.* Люминесцентные свойства п-метилбензоатов неодима (III) // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 6. С. 866–870.
24. *Царюк В.И., Журавлев К.П.* Роль состояний переноса заряда “лиганд-металл” в процессах возбуждения люминесценции индолкарбок-силатов европия // *Оптика и спектроскопия.* 2022. Т. 130. № 1. С. 121–129.
25. *Петроченкова Н.В., Емелина Т.Б., Мирочник А.Г.* Механизм люминесцентного хемосенсорного отклика в хелатах европия (III) // *Оптика и спектроскопия.* 2022. Т. 130. № 3. С. 428–432.
26. *de Bettencourt-Dias A.* Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. Hoboken: Wiley, 2014. Ch. 1. P. 1.

УДК 54.19:544.344.015.3:546.11:621.51

## РАСЧЕТ ДВУХСТУПЕНЧАТЫХ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ КОМПРЕССОРОВ ВОДОРОДА С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ИНТЕРМЕТАЛЛИД–ВОДОРОД

© 2022 г. М. В. Лотоцкий<sup>1, 2</sup>, Э. Э. Фокина<sup>2</sup>, И. Э. Бессарабская<sup>3</sup>, Б. П. Тарасов<sup>2, 4</sup>, \*

<sup>1</sup>Университет Западно-Капской провинции, Кейптаун, ЮАР, Private Bag X17, Bellville, 7535 South Africa

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

<sup>4</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: tarasov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Выполнено моделирование работы двухступенчатого металлгидридного термосорбционного компрессора водорода на основе интерметаллидов  $\text{LaNi}_5$  или  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  (первая ступень) и  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  (вторая ступень) с использованием полуэмпирической модели фазовых равновесий (PCT-диаграмм) в системах газообразного водорода с металлами и сплавами, позволяющей проводить реалистичную экстраполяцию за пределы экспериментальных диапазонов температур и давлений водорода. Показано, что замена  $\text{LaNi}_5$  на  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  в качестве гидридообразующего материала первой ступени компрессора при прочих равных условиях приводит к увеличению производительности компрессора на 10% при росте затрат теплоты на 17%. В то же время данная замена существенно повышает стабильность работы компрессора при изменении давления всасывания и температуры охлаждения. Наблюдаемые эффекты объясняются увеличением стабильности интерметаллического гидрида, снижением потерь энергии на гистерезис и ростом наклона плато при малых замещениях никеля на олово в  $\text{LaNi}_5$ .

**Ключевые слова:** водород, гидрид, интерметаллическое соединение, фазовые равновесия, моделирование, термосорбционный компрессор

DOI: 10.31857/S0002337X22110094

### ВВЕДЕНИЕ

Водород широко используется в различных отраслях, включая химическую, нефтехимическую и пищевую промышленность, металлургию, микроэлектронику. В последние десятилетия существенно возрос интерес к водороду как экологически чистому энергоносителю для водородной энергетики [1–5]. Данные обстоятельства обуславливают очень высокую мировую потребность в водороде; в 2018–2021 гг. она составляла порядка 75 млн т в год, а к 2030 г., по прогнозам различных источников, ежегодное производство водорода должно увеличиться до 100–158 млн т [6, 7].

Практически любая область использования водорода связана с необходимостью его компримирования. Несмотря на различные технические требования к водородным компрессорам, главными не в полной мере решенными проблемами технологий компримирования водорода остаются

безопасность, надежность и энергетическая эффективность компрессорного оборудования [8, 9].

Одним из перспективных путей решения данных проблем является использование гидридов металлов, сплавов и интерметаллических соединений. Помимо компактного хранения водорода [10–13], некоторые из данных материалов могут быть использованы для его термосорбционного компримирования [9, 14–17]. Технология компримирования водорода с использованием металлгидридов обладает рядом преимуществ перед традиционными методами, включая простоту конструкции компрессора, отсутствие движущихся частей, высокую чистоту выдаваемого водорода, возможность утилизации низкопотенциальной теплоты, надежность и безопасность в работе [16, 17].

Принцип работы металлгидридного термосорбционного компрессора (ТСК) основан на экзотермической абсорбции водорода низкого дав-

ления ( $P_L$ ) при пониженной температуре ( $T_L$ ) и последующей эндотермической десорбции водорода высокого давления ( $P_H$ ) при нагреве до более высокой температуры ( $T_H$ ). Диапазон давлений ( $P_L \dots P_H$ ) при работе в ограниченном диапазоне температур  $T_L \dots T_H$  может быть расширен путем введения многоступенчатой компоновки, где выход водорода из предыдущей ступени направляется на вход следующей ступени, использующей менее стабильный гидрид, который имеет более высокие равновесные давления водорода, чем гидрид предыдущей ступени при тех же температурах.

Основной проблемой разработки ТСК является подбор гидридообразующих материалов, обеспечивающих компримирование водорода в заданном диапазоне давлений всасывания/нагнетания и рабочих температур охлаждения/нагрева. Наибольшие трудности здесь представляет согласование термодинамических параметров гидридов последовательных ступеней в многоступенчатой компоновке, когда давление водорода между ступенями ( $P_M$ ), примерно равно значению  $P_H$  при  $T = T_H$  для гидрида предыдущей ступени, должно быть не ниже  $P_L$  ( $T = T_L$ ) для гидрида следующей ступени [17–20].

Моделирование фазовых равновесий в системах газообразного водорода с гидридообразующими материалами в виде семейств изотерм состав гидрида–равновесное давление водорода (*PCT*-диаграмм) является основным инструментом для подбора подходящих гидридообразующих материалов, значительно экономящим усилия экспериментаторов. Адекватная аппроксимация с использованием ограниченного числа экспериментальных изотерм абсорбции и десорбции водорода в качестве исходных данных позволяет построить модельные изотермы в условиях всасывания (абсорбция при  $T = T_L$ ) и нагнетания (десорбция при  $T = T_H$ ) и определить обратимую водородоемкость гидрида (производительность цикла компримирования) в диапазоне давлений  $P_L \dots P_H$ , а также оценить затраты тепловой энергии на компримирование. Принимая во внимание возможность изменения внешних условий ( $P_L$ ,  $T_L$ ,  $P_H$ ,  $T_H$ ) при работе компрессора, моделирование таких диаграмм позволяет предсказывать соответствующие изменения производительности и затрат тепла [18, 19], а также рассчитывать их в зависимости от основных параметров конструкции и режима работы компрессора, включая количество металлургического материала в компримирующих ступенях и продолжительность полного цикла компримирования [20]. Поскольку измерение изотерм в условиях, соответствующих работе компрессора (например, при высоких температурах и давлениях водорода), может оказаться проблематичным,

важным требованием к применяемой модели является ее способность к экстраполяции, учитывающей особенности реальных систем водорода с гидридообразующими металлами и сплавами, в т.ч.: сужение двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области по мере повышения температуры и ее исчезновение при критической температуре; наклон плато давления и гистерезис в двухфазной области, включая их температурные зависимости; возможность наличия нескольких плато давления для некоторых гидридообразующих материалов.

Указанные особенности были учтены в полуэмпирической модели *PCT*-диаграмм [21], использованной нами для моделирования одно- и многоступенчатых металлургических ТСК [19, 20]. Несмотря на то что при моделировании не учитывались динамические характеристики абсорбции и десорбции водорода и теплоперенос в слоях металлургии, результаты расчетов удовлетворительно соответствовали результатам испытаний одно-, двух- и трехступенчатых компрессоров водорода с расхождениями между экспериментальной и расчетной производительностью не более 12–18%.

Целью работы является моделирование двухступенчатого ТСК, использующего гидриды интерметаллидов типа  $AB_5$ , а также выработка рекомендаций по выбору гидридообразующих материалов для обеспечения оптимальной работы компрессоров данного типа, ранее разработанных в СКТБЭ и ИПХФ РАН [22].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Равновесие обратимой реакции газообразного водорода с гидридообразующим металлом, сплавом или интерметаллическим соединением подразумевает однозначное соответствие между давлением водорода ( $P$ ), его концентрацией в твердой фазе ( $C$ ) и температурой ( $T$ ):

$$P = P(C, T) \text{ или } C = C(P, T). \quad (1)$$

Соответствующие аналитические или численные соотношения для определения искомого параметра ( $P$  или  $C$ ) исходя из двух других ( $T$ ,  $C$  или  $T$ ,  $P$ ) являются моделью *PCT*-диаграммы, часто представляемой в виде семейства изотерм давление–состав.

Наиболее распространенным подходом к моделированию *PCT*-диаграмм в системах водород–металл, широко применяемым при расчетах теплообмена в металлургических реакторах, является формально-эмпирический, когда модель представляется в виде произвольно выбранных соотношений, более-менее адекватных поведению экспериментальных изотерм [23–26]. Несмотря на удобство такого подхода, он, как правило, дает не-

реалистичные результаты при выходе значений температур и давлений водорода за пределы, в которых были получены исходные экспериментальные данные.

Более эффективные подходы к моделированию основаны на классических работах Фаулера и Лэйчера, в которых был сформулирован и рассмотрен теоретически принцип исчезновения двухфазной области и вырождения плато давления в точку перегиба изотермы при критической температуре, по аналогии с фазовыми переходами жидкость—газ применительно к сорбционным равновесиям. Такие подходы используют закономерности статистической физики и/или термодинамики [27–32]; их краткий обзор по состоянию на конец 2015 г. приведен в работе [21]. Данные подходы получили свое дальнейшее развитие в работах [33, 34], что позволило существенно повысить точность расчета фазовых диаграмм систем водород—металл даже в тех случаях, когда последний представляет собой многокомпонентный “высокоэнтропийный” сплав [34]. В то же время проблемы адекватного теоретического моделирования таких отклонений от идеальности, как наклон плато изотерм и гистерезис абсорбции—десорбции, до сих пор остаются нерешенными.

Полуэмпирическая модель, представленная в работе [21], рассматривает атомы водорода в металлической матрице как решеточный газ ( $\alpha$ -твердый раствор), находящийся в равновесии с решеточной жидкостью ( $\beta$ -гидрид) и водородом газовой фазы. Первым шагом моделирования является построение фазовой диаграммы водород—металл в координатах степень заполнения ( $\theta$ )—безразмерная температура ( $T/T_c$ , где  $T_c$  — критическая температура  $\alpha$ – $\beta$ -перехода). Следующим шагом является построение “идеальной” изотермы как двух ветвей зависимости  $\theta(X)$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -областей (включая области концентраций пересыщенного  $\alpha$ - и “растянутого”  $\beta$ -твердых растворов), где значение  $X$  определяется соотношением

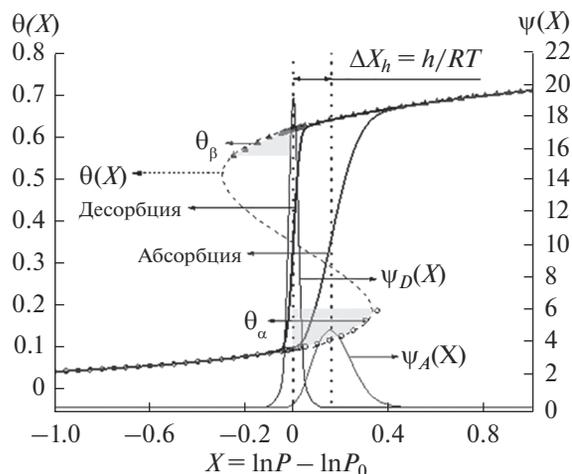
$$X = \ln P - \ln P_0, \quad (2)$$

и  $P_0$  (давление плато) рассчитывается по соотношению Вант-Гоффа<sup>1</sup>:

$$\ln P_0 = -\Delta S^0/R + \Delta H^0/RT, \quad (3)$$

где  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$  — стандартные изменения энтропии и энтальпии при образовании гидрида, соответственно,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Полученная “идеальная” изотерма подвергается свертке с эмпирическими распределениями (асимметричные функции распределения типа



**Рис. 1.** Построение изотерм абсорбции и десорбции водорода при  $T < T_c$  с учетом наклона плато и гистерезиса: пунктирная кривая  $\theta(X)$  — “идеальная” изотерма с ветвями  $\theta_\alpha$  и  $\theta_\beta$  (символы), соответствующими твердым растворам водорода в металле ( $\alpha$ ) и гидриде ( $\beta$ ); затененные области соответствуют концентрациям водорода в пересыщенном  $\alpha$ - и “растянутом”  $\beta$ -растворе;  $\psi_A(X)$ ,  $\psi_D(X)$  (тонкие сплошные линии) — графики функций распределения  $X$  для абсорбции и десорбции водорода соответственно; медианы распределений показаны вертикальными точечными линиями. Жирные сплошные линии — результирующие изотермы абсорбции и десорбции, полученные путем свертки ветвей  $\theta_\alpha$  и  $\theta_\beta$  с соответствующими функциями распределения.

псевдо-Войта) значений  $X$  для абсорбции ( $\psi_A$ ) и десорбции ( $\psi_D$ ) водорода (рис. 1). При этом медиана распределения  $\psi_A$  сдвигается по отношению к давлению плато десорбции ( $X = 0$ ) на величину  $\Delta X_h$ , связанную с потерей свободной энергии вследствие гистерезиса ( $h$ ). В итоге получают двузначную функцию  $\theta(X)$ , описывающую изотермы абсорбции и десорбции (рис. 1). Поскольку модель учитывает изменение концентрационных пределов  $\alpha$ - и  $\beta$ -областей с изменением температуры и использует асимптотические функции, она дает реалистичную экстраполяцию расчетных данных.

В случае наличия нескольких сегментов плато давления зависимости степени заполнения от  $X$  рассчитываются для каждого сегмента, после чего производится сложение всех сегментов по методу Кирстеда [29].

Подробности процедуры моделирования  $PCT$ -диаграммы изложены в работе [21]. Модель включает набор подгоночных коэффициентов, некоторые из них (критическая температура, потеря энергии на гистерезис, энтропия и энтальпия гидридообразования) имеют ясный физический смысл. Остальные эмпирические коэффициенты

<sup>1</sup> Поскольку стандартные состояния относятся к давлению 1 атм = 101.32501 кПа, во избежание усложнений все давления водорода в данной работе приводятся в атмосферах.

описывают наклон плато, зависящий от температуры и концентрации водорода.

Термосорбционное компримирование водорода в диапазоне температур  $T_L \dots T_H$  и давлений  $P_L \dots P_H$  характеризуется обратимой водородемкостью металлгибрида (производительностью цикла)  $\Delta C$

$$\Delta C = C_A(P_L, T_L) - C_D(P_H, T_H), \quad (4)$$

где индексы  $A$  и  $D$  соответствуют равновесным концентрациям при абсорбции и десорбции водорода.

Зависимости  $C_A(P, T)$  и  $C_D(P, T)$  рассчитываются путем применения вышеописанной модели  $PCT$ -диаграммы для данного гидридообразующего материала. Производительность ступени компрессора ( $V$ ) определяется как

$$V = m\Delta C/\Delta\tau, \quad (5)$$

где  $m$  – масса металлгибрида,  $\Delta\tau$  – продолжительность цикла абсорбции/десорбции.

Моделирование также позволяет оценить затраты теплоты на компримирование в условиях работы путем расчета концентрационных зависимостей парциальных мольных энтальпий десорбции.

Для многоступенчатой компоновки соотношения (4) и (5) применяются для каждой ступени компрессора. При этом значения давления между ступенями ( $P_M$ ) принимаются равными давлению нагнетания предыдущей ступени ( $T = T_H$ ) и давлению всасывания следующей ступени ( $T = T_L$ ), а производительности всех ступеней по водороду принимаются равными общей производительности компрессора. Значения  $P_M$  между каждой парой последовательных ступеней рассчитываются путем итераций с использованием соотношений (4) и (5) в направлении минимизации различий между значениями  $V$ , полученными для каждой ступени компрессора.

При аппроксимации экспериментальных  $PCT$ -диаграмм методом [21] (построение фазовой диаграммы) использовали модель Ван-дер-Ваальса-Ван-дер-Ваальса решеточного газа.

Поскольку в настоящей работе рассматривается только двухступенчатая конфигурация компрессора, обобщенный алгоритм итераций варьирования нескольких значений  $P_M$ , использовавшийся в работе [20] для произвольного числа ступеней (минимизация функции нескольких переменных методом симплекса), был заменен поиском минимума функции итерационным методом, основанным на последовательном уменьшении шага по единственному аргументу  $P_M$ . Это позволило ускорить сходимость и увеличить точность итерационного процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Интерметаллиды  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ , использовавшиеся в металлгибридных компрессорах ТСК1-3,5/150 и ТСК2-3,5/150 [22, 35], были поставлены компанией Whole Win (Beijing) Materials Sci. & Tech. Co. (КНР). Измерение экспериментальных изотерм проводилось на установке типа Сивертса в ИПХФ РАН на образцах, выгруженных из металлгибридных контейнеров компрессора ТСК1-3,5/150 после его работы в течение года (18 180 полных циклов абсорбции/десорбции водорода). Подробности методики отбора проб и их экспериментального исследования приведены в работе [35].

Интерметаллид  $\text{LaNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$ , использовавшийся в качестве материала первой ступени металлгибридного компрессора водорода, разработанный в Университете Западно-Капской провинции, был приобретен в КНР (Исследовательский институт редких металлов провинции Гуангдонг). Измерение экспериментальных изотерм в диапазоне температур 20–120°C и давлений водорода 0,05–100 атм проводилось на установке типа Сивертса (газсорбционный анализатор РСТPro-2000). Подробности экспериментов приведены в работе [36].

Исходные данные для моделирования ТСК (массы материалов в компримирующих ступенях, продолжительность цикла компримирования) были близки к показателям для компрессора ТСК2-3,5/150 [22]:  $m = 123$  и  $96$  кг для материалов первой и второй ступеней соответственно,  $\Delta\tau = 38$  мин. Температуры нагрева и охлаждения, а также давления всасывания и нагнетания варьировались в пределах, близких к соответствующим значениям для ТСК1-3,5/150 и ТСК2-3,5/150:  $T_L = 15^\circ\text{C}$ ,  $T_H = 160^\circ\text{C}$ ,  $P_L = 3,5$  атм,  $P_H = 150$  атм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты аппроксимации экспериментальных данных моделью, описанной в работе [21], сведены в табл. 1 и показаны на рис. 2. Значения наклона плато в средней точке изотерм  $d(\ln P)/dC$ , приведенные в табл. 1, соответствуют данным, рассчитанным из эмпирических коэффициентов модели для температур десорбции (160°C) и абсорбции (15°C) водорода в условиях работы компрессора.

Из рис. 2 видно, что аппроксимация хорошо согласуется с экспериментальными данными, за исключением области высоких концентраций (раствор водорода в  $\beta$ -гидриде), что может быть объяснено несовершенством ядра модели (решеточный газ Ван-дер-Ваальса) [21], а также ошибками экспериментальных измерений концентрации в  $\beta$ -области, характеризующейся резким изменением равновесных давлений водорода с изменением кон-

**Таблица 1.** Результаты аппроксимации экспериментальных данных

Интерметаллид		LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>4.9</sub> Sn <sub>0.1</sub>	La <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> Ni <sub>5</sub>
$C_{\max}$ , нл/кг	Максимальная (асимптотическая) концентрация водорода	206	195	175
$T_c$ , К	Критическая температура	537	576	522
$\Delta S^0$ , Дж/(моль H <sub>2</sub> К)	Стандартная энтропия гидридообразования	-84.34	-113.91	-105.29
$\Delta H^0$ , кДж/моль H <sub>2</sub>	Стандартная энтальпия гидридообразования	-23.87	-34.41	-25.56
$h$ , Дж/моль	Потери энергии на гистерезис	1641	717	3103
$d(\ln P)/dC$ (Д160)	Наклон плато в средней точке (десорбция при 160°C)	0.23	1.05	0.26
$d(\ln P)/dC$ (А15)	Наклон плато в средней точке (абсорбция при 15°C)	0.13	1.06	0.44
$\Delta C/C_{\max}$ , %	Средняя погрешность расчета концентрации	0.26	0.01	0.09

центрации. Тем не менее, результаты аппроксимации в целом дают хорошую адекватность: максимальная средняя погрешность (отношение среднеквадратичной погрешности расчета концентрации к максимальной концентрации водорода) не превышает 0.3% для LaNi<sub>5</sub>.

Важными особенностями изотерм абсорбции/десорбции водорода LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> (рис. 2а) по сравнению с LaNi<sub>5</sub> (рис. 2б) являются более крутая температурная зависимость логарифма давления плато (большая абсолютная величина  $\Delta H^0$ ), меньший гистерезис и больший наклон плато давления в двухфазной ( $\alpha + \beta$ ) области. Рост  $|\Delta H^0|$  и уменьшение гистерезиса способствуют увеличению степени сжатия ( $P_H/P_L$ ), достигаемой в том же интервале температур ( $T_L \dots T_H$ ). Положительное влияние наклона плато на характеристики компрессора менее очевидно. Однако, как показано в работе [19], системы с умеренным наклоном плато обеспечивают более стабильную (по сравнению с системами, характеризующимися горизонтальным плато) работу компрессора при внешних условиях (давление и температура), близких к условиям появления плато на изотерме абсорбции или десорбции.

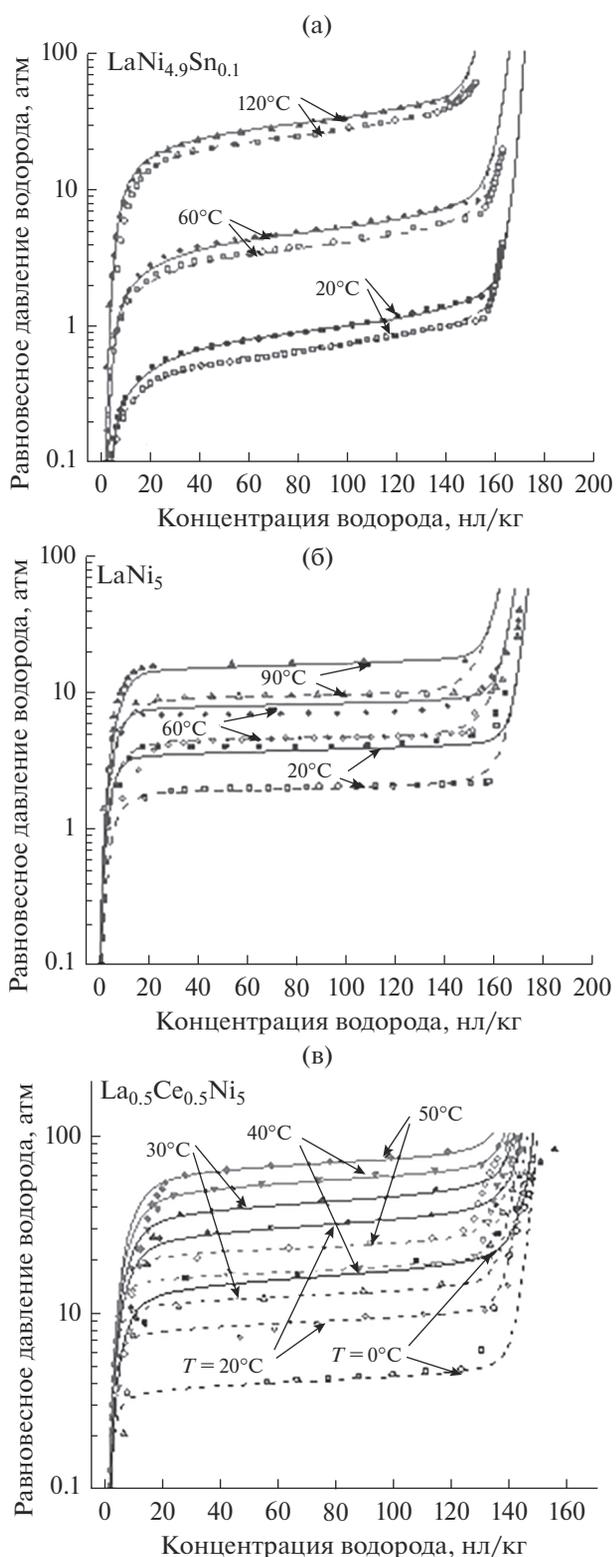
Дополнительным преимуществом интерметаллида LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> по сравнению с LaNi<sub>5</sub> являются более низкие давления плато при пониженных температурах, позволяющие осуществлять всасывание водорода под давлением, близким к атмосферному. Также известно, что замещение никеля в LaNi<sub>5</sub> на олово существенно повышает стабильность металлической матрицы [37] и тем самым значительно увеличивает стабильность водородсорбционных характеристик интерметаллида при его многократном гидрировании/дегидрировании, являющуюся основным фактором сохранения производительности компрессора при его длительной работе [35].

В связи с вышеизложенным представляется целесообразным заменить материал первой ступени металлгидридного ТСК, использовавшийся в базовой конфигурации компрессора [22] (LaNi<sub>5</sub>), на LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>.

На рис. 3 показано сравнение расчетных изотерм абсорбции и десорбции водорода в базовой (а) и предлагаемой (б) конфигурациях двухступенчатого ТСК, обеспечивающего сжатие водорода от  $P_L = 3.5$  атм до  $P_H = 150$  атм в интервале от  $T_L = 15^\circ\text{C}$  до  $T_H = 160^\circ\text{C}$ , в соответствии с условиями работы компрессоров базовой конфигурации.

В обоих случаях цикл компримирования включает низкотемпературную абсорбцию водорода низкого давления материалом первой ступени (AB) и его последующую десорбцию при нагреве до повышенной температуры при промежуточном давлении  $P_M$  (BC); за этим следует абсорбция водорода при  $P = P_M$  в охлаждаемом материале второй ступени (CD) и его десорбция до давления нагнетания (DEF) при нагреве. Установившееся значение  $P_M$  в двухступенчатой конфигурации определяется равенством количеств водорода, десорбированного из гидридов материалов первой и второй ступеней ( $BC' = D'E$ ) и равного производительности цикла компримирования двухступенчатого ТСК.

Из данных рис. 3 видно, что замена LaNi<sub>5</sub> на LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> как материала первой ступени компрессора позволяет повысить производительность цикла с 115.6 до 126.9 нл/кг, т.е. на 9.8% при прочих равных условиях работы и таком же материале второй ступени (La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>). При этом степень сжатия водорода в первой ступени увеличивается с 9.4 до 13.5 при соответственном уменьшении степени сжатия во второй ступени с 4.6 до 3.2. Более высокие значения  $|\Delta H^0|$  для LaNi<sub>4.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> по сравнению с LaNi<sub>5</sub> и низкие  $|\Delta H^0|$  для La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>



**Рис. 2.** PCT-диаграммы в системах  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}\text{-H}_2$  (а),  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  (б),  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5\text{-H}_2$  (в): экспериментальные данные (символы) и результаты их аппроксимации моделью [21] (линии); изотермы абсорбции показаны темными символами/сплошными линиями, десорбции — светлыми символами/пунктирными линиями.

(см. табл. 1) приведут к более высоким затратам тепла на компримирование: согласно расчетам, при равных массах гидрида в первой и второй ступенях компрессора они увеличатся с 52.1 до 60.9 кДж/моль  $\text{H}_2$ , т.е. на 16.9%.

На рис. 4 приведены расчетные производительности двухступенчатого металлгидридного ТСК на основе интерметаллидов типа  $\text{AB}_5$ , использующих  $\text{LaNi}_5$  (базовая конфигурация) или  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  (предлагаемая конфигурация) в качестве материала первой ступени и  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  как материала второй ступени. Принятые допущения — масса материала, используемого на каждой ступени, равна 100 кг; продолжительность полного цикла абсорбции и десорбции водорода в каждой ступени равна 40 мин.

В соответствии с рис. 4а компрессор базовой конфигурации способен компримировать водород с номинальной производительностью (не ниже  $15 \text{ nm}^3/\text{ч}$ ) только в случае, когда давление всасывания превышает 2.5 атм, т.е. давление плато абсорбции в системе  $\text{H}_2\text{-LaNi}_5$  при заданной температуре охлаждения (рис. 3а). В то же время предлагаемая конфигурация обеспечивает компримирование водорода с производительностью выше  $17 \text{ nm}^3/\text{ч}$  во всем изученном диапазоне давлений всасывания вплоть до атмосферного, что хорошо согласуется с изотермой абсорбции в системе  $\text{H}_2\text{-LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  при той же температуре (рис. 3б).

Использование предлагаемой конфигурации также позволяет повысить стабильность производительности компримирования при варьировании температуры охлаждения (рис. 4б), в том числе при работе, когда температура превышает  $30^\circ\text{C}$ . В то время как в данных условиях производительность компрессора базовой конфигурации падает до нуля, для компрессора предлагаемой конфигурации падение производительности ограничивается значением порядка  $7 \text{ nm}^3/\text{ч}$  при наименьшей температуре нагрева, равной  $140^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее улучшение работы двухступенчатого металлгидридного ТСК может быть достигнуто за счет замены гидридообразующего интерметаллида второй ступени, поскольку основным недостатком  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$  является высокий гистерезис (табл. 1), обуславливающий низкую эффективность сжатия водорода на второй ступени. Подходящей заменой могли бы стать интерметаллиды  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$  с меньшим содержанием церия (например,  $x = 0.2$ ) либо многокомпонентные интерметаллиды типа  $\text{AB}_2$  с гексагональной структурой типа фаз Лавеса, хорошо зарекомендовавшие себя как материалы для термосорбционного компримирования водорода до высоких давлений [36].

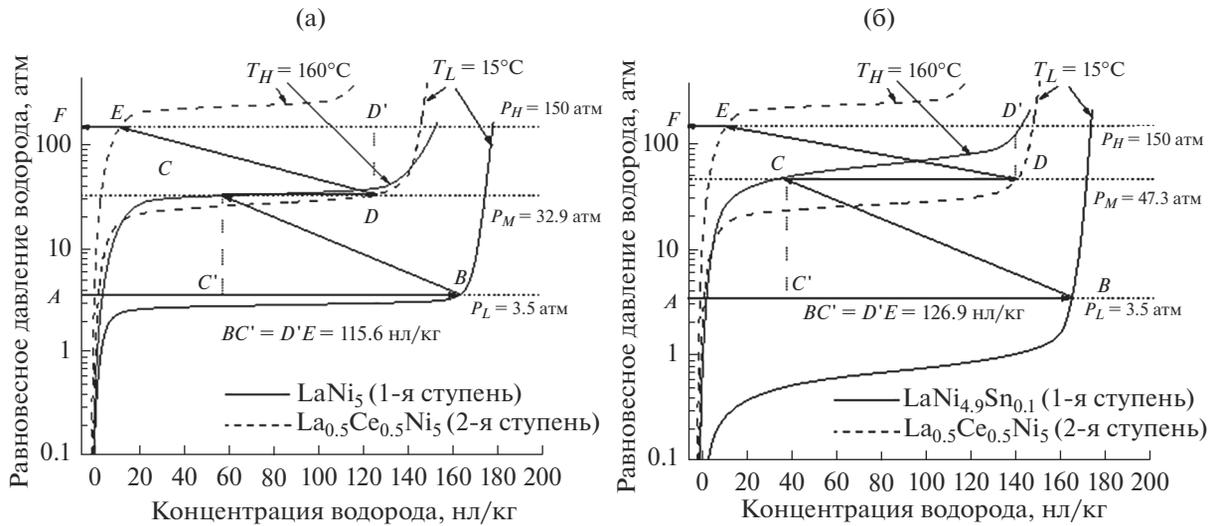


Рис. 3. Расчетные изотермы абсорбции ( $T_L = 15^\circ\text{C}$ ) и десорбции ( $T_H = 160^\circ\text{C}$ ) водорода первой (сплошные линии) и второй (пунктирные линии) ступеней металлогидридного ТСК для его базовой (а) и предлагаемой (б) конфигураций.

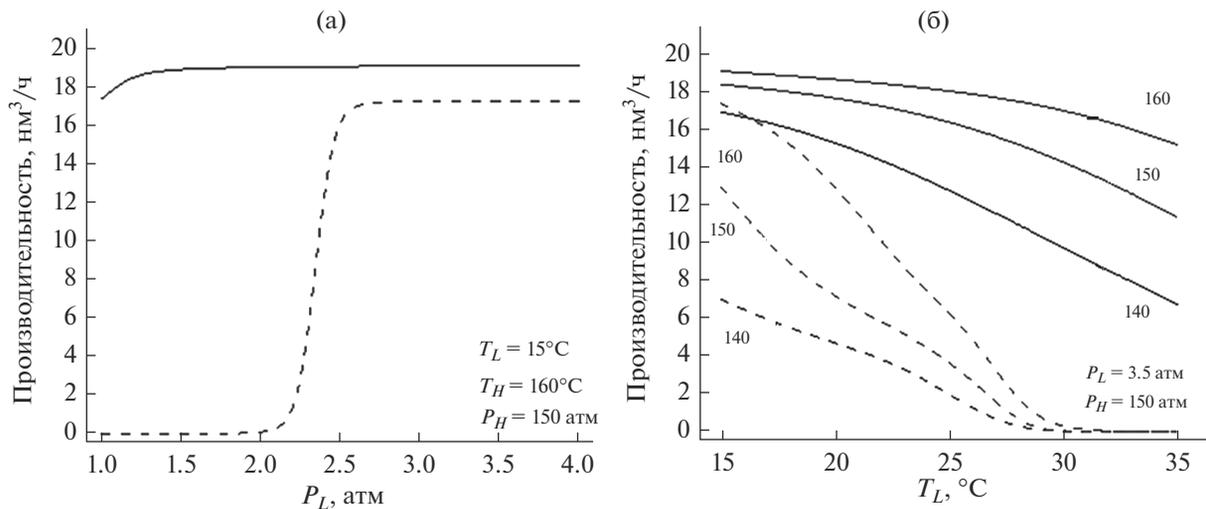


Рис. 4. Расчетная производительность базовой ( $\text{LaNi}_5\text{--La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ , пунктир) и предлагаемой ( $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}\text{--La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ , сплошные линии) конфигураций ТСК в зависимости от варьирования давления всасывания (а) и температуры охлаждения (стрелками показаны температуры нагрева, °С) (б) (фиксированные параметры работы компрессора — температуры охлаждения/нагрева и давления всасывания/нагнетания — указаны в правом нижнем углу каждого графика).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчета двухступенчатого металлогидридного ТСК на основе моделирования изотерм интерметаллид–водород показали, что замена  $\text{LaNi}_5$  на  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Sn}_{0.1}$  как материала первой ступени в двухступенчатой конфигурации ТСК существенно повышает стабильность его работы при возможных изменениях давления всасывания и температуры охлаждения. Переход к предлагаемой конфигурации компрессора позволит повысить на ~10% производительность компри-

мирования водорода от 3.5 до 150 атм в диапазоне температур 15–160°C при росте затрат тепла на ~17%. Указанные улучшения обусловлены увеличением стабильности интерметаллического гидрида, снижением потерь энергии на гистерезис и ростом наклона плато при малых замещениях никеля на олово в  $\text{LaNi}_5$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (мегагрант, соглашение № 075-15-2022-1126).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику / Под ред. Легасова В.А. М.: Энергоатомиздат, 1984. 264 с.
2. Okolie J.A., Patra B.R., Mukherjee A. et al. Futuristic Applications of Hydrogen in Energy, Biorefining, Aerospace, Pharmaceuticals and Metallurgy // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 8885–8905. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.014>
3. Rath R., Kumar P., Mohanty S., Nayak S.K. Recent Advances, Unsolved Deficiencies, and Future Perspectives of Hydrogen Fuel Cells in Transportation and Portable Sectors // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. P. 8931–8955. <https://doi.org/10.1002/er.4795>
4. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014?locatt+label:RUS-SIAN>
5. Liu X., Liu G., Xue J. et al. Hydrogen as a Carrier of Renewable Energies Toward Carbon Neutrality: State-of-the-Art and Challenging Issues // Int. J. Miner. Metall. 2022. V. 29. № 5. P. 1073–1089. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2449-9>
6. The Future of Hydrogen: Seizing Today's Opportunities // Report prepared by the IEA for the G20. Japan. 2019. [https://www.nzhydrogen.org/s/IEA-The\\_Future\\_of\\_Hydrogen.pdf](https://www.nzhydrogen.org/s/IEA-The_Future_of_Hydrogen.pdf)
7. Yusaf T., Laimon M., Alrefae W. et al. Hydrogen Energy Demand Growth Prediction and Assessment (2021–2050) Using a System Thinking and System Dynamics Approach // Appl. Sci. 2022. V. 12. Article 781. <https://doi.org/10.3390/app12020781>
8. Sdanghi G., Maranzana G., Celzard A., Fierro V. Review of the Current Technologies and Performances of Hydrogen Compression for Stationary and Automotive Applications // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 102. P. 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.028>
9. Sdanghi G., Maranzana G., Celzard A., Fierro V. Towards Non-Mechanical Hybrid Hydrogen Compression for Decentralized Hydrogen Facilities // Energies. 2020. V. 13. Article 3145. <https://doi.org/10.3390/en13123145>
10. Шилов А.Л., Падурец Л.Н., Кузнецов Н.Т. Сплавы металлов и углеродные наноматериалы как потенциальные материалы для хранения водорода // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 8. С. 1266–1270.
11. Bürger I., Dieterich M., Pohlmann C. et al. Standardized Hydrogen Storage Module with High Utilization Factor Based on Metal Hydride-Graphite Composites // J. Power Sources. 2017. V. 342. P. 970–979. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.108>
12. Chen Z., Ma Z., Zheng J. et al. Perspectives and Challenges of Hydrogen Storage in Solid-State Hydrides // Chin. J. Chem. Eng. 2021. V. 29. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.024>
13. Zadorozhnyy V., Tomilin I., Berdonosova E. et al. Composition Design, Synthesis and Hydrogen Storage Ability of Multiprincipal-Component Alloy TiVZrNbTa // J. Alloys Compd. 2022. V. 901. Article 163638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163638>
14. Вербецкий В.Н., Лушиников С.А., Мовлаев Э.А. Взаимодействие сплавов ванадия с водородом при высоком давлении // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 850–853. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080199>
15. Stamatakis E., Zoulias E., Tzamalidis G. et al. Metal Hydride Hydrogen Compressors: Current Developments & Early Markets // Renew. Energy. 2018. V. 127. P. 850–862. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.04.073>
16. Corgnale C., Bowman R.C., Jr., Motyka T. Thermal Hydrogen Compression Based on Metal Hydride Materials // Advances in Sustainable Energy / Eds. Gao Y. et al. N. Y.: Springer, 2021. P. 171–192. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-74406-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-74406-9_6)
17. Lototsky M., Linkov V. Thermally Driven Hydrogen Compression Using Metal Hydrides // Int. J. Energy Res. 2022 (в печати). <https://doi.org/10.1002/er.8189>
18. Galvis E.A.R., Leardini F., Ares J.R. et al. Simulation and Design of a Three-Stage Metal Hydride Hydrogen Compressor Based on Experimental Thermodynamic Data // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6666–6676. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.052>
19. Lototsky M.V., Yartys V.A., Tarasov B.P. et al. Modeling of Metal Hydride Hydrogen Compressors from Thermodynamics of Hydrogen – Metal Interactions Viewpoint: Part I. Assessment of the Performance of Metal Hydride Materials // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 2330–2338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.090>
20. Lototsky M.V., Yartys V.A., Tarasov B.P. et al. Modeling of Metal Hydride Hydrogen Compressors from Thermodynamics of Hydrogen – Metal Interactions Viewpoint: Part II. Assessment of the Performance of Metal Hydride Compressors // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 2339–2350. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.080>
21. Lototsky M.V. New Model of Phase Equilibria in Metal – Hydrogen Systems: Features and Software // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 2739–2761. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.055>
22. Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B. et al. Metal Hydride Hydrogen Compressors for Energy Storage Systems: Layout Features and Results of Long-term Tests // J. Phys.: Energy. 2020. V. 2. Article 024005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab6465>
23. Bjurstrom H., Suda S., Lewis D. A Numerical Expression for the P-C-T Properties of Metal Hydrides // J. Less-Common Met. 1987. V. 130. P. 365–370. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90130-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90130-5)
24. Jemni A., Ben Nasrallah S. Study of Two-Dimensional Heat and Mass Transfer During Absorption in a Metal – Hydrogen Reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. V. 20. P. 43–52. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)E0007-8](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)E0007-8)
25. Payáa J., Linder M., Laurien E., Corberán J.M. Mathematical Models for the P–C–T Characterization of Hydrogen Absorbing Alloys // J. Alloys Compd. 2009. V. 484. P. 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.069>

26. *Oliva D.G., Fuentes M., Borzone E.M. et al.* Hydrogen Storage on  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$ . Experimental and Phenomenological Model-Based Analysis // *Energy Convers. Manage.* 2018. V. 173. P. 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.041>
27. *Brodowsky H., Yasuda K.* From Partition Function to Phase Diagram – Statistical Thermodynamics of the  $\text{LaNi}_5 - \text{H}$  System // *Z. Phys. Chem.* 1993. B. 179. S. 45–55. [https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part\\_1\\_2.045](https://doi.org/10.1524/zpch.1993.179.Part_1_2.045)
28. *Ledovskikh A., Danilov D., Rey W.J.J., Notten P.H.L.* Modeling of Hydrogen Storage in Hydride-Forming Materials: Statistical Thermodynamics // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. Article 014106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014106>
29. *Kierstead H.A.* A Theory of Multiplateau Hydrogen Absorption Isotherms // *J. Less-Common Met.* 1980. V. 71. P. 303–309. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90213-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90213-1)
30. *Kierstead H.A.* A Generalized Theory of Multiplateau Hydrogen Absorption Isotherms // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 84. P. 253–261. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90150-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90150-3)
31. *Fang S., Zhou Z., Zhang J. et al.* Two Mathematical Models for the Hydrogen Storage Properties of  $\text{AB}_2$  Type Alloys // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 293–295. P. 10–13. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00380-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00380-1)
32. *Beeri O., Cohen D., Gavra Z. et al.* Thermodynamic Characterization and Statistical Thermodynamics of the  $\text{TiCrMn-H}_2$  ( $\text{D}_2$ ) System // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 299. P. 217–226. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00798-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00798-7)
33. *Ledovskikh A.V., Danilov D.L., Vliex M., Notten P.H.L.* Modeling and Experimental Verification of the Thermodynamic Properties of Hydrogen Storage Materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 3904–3918. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.038>
34. *Zepon G., Silva B.H., Zlotea C. et al.* Thermodynamic Modelling of Hydrogen-Multicomponent Alloy Systems: Calculating Pressure-Composition-Temperature Diagrams // *Acta Mater.* 2021. V. 215. Article 117070. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117070>
35. *Tarasov B.P., Bocharnikov M.S., Yanenko Yu.B. et al.* Cycling Stability of  $\text{RNi}_5$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{La} + \text{Ce}$ ) Hydrides during the Operation of Metal Hydride Hydrogen Compressor // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. P. 4415–4427. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.086>
36. *Lototsky M., Klochko Ye., Davids M.W. et al.* Industrial-Scale Metal Hydride Hydrogen Compressors Developed at the South African Institute for Advanced Materials Chemistry // *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. P. 10514–10523. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.383>
37. *Crivello J.C., Gupta M.* Electronic Properties of  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Sn}_{0.25}$ ,  $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ),  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Sn}_{0.5}\text{H}_5$  // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 356–357. P. 151–155. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01224-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01224-0)