

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 12, 2022

Влияние температуры на скорость роста нитевидных нанокристаллов полупроводников <i>В. А. Небольсин, В. А. Юрьев, Н. Свайкат, А. Ю. Воробьев, А. С. Самофалова</i>	1279
Электрические и магнитные свойства композита состава 80 мол. % $\alpha$ "- $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ и 20 мол. % $\text{MnAs}$ <i>Л. А. Сайпулаева, А. И. Риль, А. М. Алиев, А. М. Гаджиев, М. Х. Аль-Онаизан, С. Ф. Маренкин</i>	1287
Структурная эволюция моноанионных гафний-допированных кластеров олова <i>Н. А. Борц, Н. С. Переславцева, С. И. Курганский</i>	1294
Влияние природы щелочного агента на микроструктуру и свойства оксида цинка, полученного методом осаждения <i>А. В. Сивцева, Н. Б. Кондрашова, А. С. Аверкина, В. А. Вальцифер, Д. Стопар</i>	1303
Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680°C <i>В. М. Орлов, Е. Н. Киселев</i>	1312
Синтез $\text{Vi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ <i>Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, М. П. Бундин, А. С. Ясинский, О. В. Юшкова, Д. С. Ворошилов, А. Н. Залого, А. А. Ковалева, О. В. Якивчук, А. С. Самойло, Е. В. Мазурова</i>	1320
ИК-фотолуминесценция примесного монокатиона висмута в смешанных циклотрифосфатах щелочных и щелочноземельных металлов <i>А. Н. Романов, Е. В. Хаула, А. А. Костюков, А. Е. Егоров, В. А. Кузьмин, В. Н. Корчак</i>	1331
Метастабильные висмутсодержащие катализаторы $\text{Vi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ и $\text{Vi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в реакции окислительной димеризации метана <i>Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, Е. В. Рабчевский, В. А. Зверев, Д. С. Ворошилов, А. С. Ясинский, Е. В. Мазурова, М. П. Бундин, А. С. Самойло, В. М. Беспалов, О. В. Юшкова, Е. Ю. Подшибякина, Д. В. Хлыстов</i>	1342
Кинетика формирования алюмоиттриевого граната из аморфной фазы гидрозолей разного состава <i>А. Д. Плехович, Е. Е. Ростюкина, А. М. Кутьин, Е. М. Гавришук</i>	1353
Исследование влияния нагрева подложки до 550°C на структуру плазменных покрытий гидроксиапатита <i>В. Ф. Шамрай, В. И. Калита, В. П. Сиротинкин, А. С. Гордеев, А. А. Радюк, Д. И. Комлев</i>	1361
Влияние Al на фазовый состав, микроструктуру и свойства СВС-композитов на основе системы Ti–V <i>Ю. В. Богатов, В. А. Щербаков, Д. Ю. Ковалев, А. Е. Сычев</i>	1370
Получение, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства модифицированных керамических образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{LiNbO}_3$ <i>Е. Д. Политова, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович, Е. В. Ключкина, Е. А. Беспалова, А. В. Лопатин, Н. М. Метальников, М. Э. Сапрыкин, А. Б. Логинов, И. В. Оразов, Б. А. Логинов</i>	1377
Механохимическое модифицирование цеолитовых пород поливиниловым спиртом для повышения их нефтеемкости <i>О. Н. Дабижка, Т. В. Хамова, О. А. Шилова</i>	1383
Получение порошка гидроксиапатита повышенной текучести <i>И. А. Бородулина, Н. В. Булина, С. В. Макарова</i>	1396
Увеличение пористости частиц кремнезема путем уменьшения толщины стенок наноканалов и формирования дополнительной системы микропор <i>Д. А. Еуров, Д. А. Кириленко, М. В. Томкович, М. А. Яговкина, Д. А. Курдюков</i>	1404



УДК 548.52

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РОСТА НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© 2022 г. В. А. Небольсин<sup>1</sup>\*, В. А. Юрьев<sup>1</sup>, Н. Свайкат<sup>1</sup>, А. Ю. Воробьев<sup>1</sup>, А. С. Самофалова<sup>1</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия

\*e-mail: vcmso13@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 20.07.2022 г.

Принята к публикации 09.08.2022 г.

Исследована зависимость скорости роста нитевидных нанокристаллов (ННК) от температуры. С учетом полученных экспериментальных данных и критического анализа современных представлений о влиянии температуры на кинетику роста ННК показано, что температурные зависимости скорости роста ННК можно предсказать термодинамическим путем, а лимитирующей стадией является кристаллизация на границе кристалл/жидкость.

**Ключевые слова:** нитевидные нанокристаллы, катализатор, рост, температура, кинетика, лимитирующая стадия

**DOI:** 10.31857/S0002337X22110124

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на обилие работ и очевидный прогресс в исследованиях полупроводниковых нитевидных микро- и нанокристаллов (ННК), наблюдаемый в последние годы, механизм роста пар → жидкость → кристалл (ПЖК), еще не до конца понят. В частности, ответ на вопрос о стадии, определяющей скорость процесса, является одним из основных в понимании ПЖК-механизма. Однако важные экспериментальные сведения о кинетике роста ННК остаются ограниченными и противоречивыми [1–7]. Известно, что скорость и механизм ПЖК-процесса сильно зависят от условий кристаллизации [2]. При этом температура ( $T$ ) является фактором, оказывающим наибольшее влияние на скорость роста ННК ( $v$ ), с помощью которого можно судить и о механизме, и о его лимитирующей стадии. Но в данном важнейшем вопросе имеется много неясностей и разногласий [2, 6].

Цель настоящей работы – выяснить основные причины разногласий в вопросе влияния температуры на скорость роста ННК и показать, что ход зависимости  $v(T)$  определяется термодинамикой, а не кинетикой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ННК Si получали кристаллизацией из газовой фазы в хлоридно-водородной системе с использованием в качестве катализаторов частиц Cu, Au,

Ni, Pt и Cu–Al размером от 50 нм до 20 мкм [2, 8]. Температурный диапазон роста ННК составлял от 850 до 1100°C. Мольное отношение компонентов  $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2$  поддерживалось в интервале от 0.005 до 0.02. Ростовыми подложками служили пластины Si с ориентацией {111}. Скорость роста ННК определялась по методике “меток времени” [2]. Выращенные кристаллы исследовались методами растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Кинетические характеристики ННК Si, Ge, GaAs и др. также анализировались по данным [1–3, 6, 7, 9–11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости скорости роста ННК Si, выращенных с участием различных металлов (М) в интервале температур от 1000 до 1100°C. Видно, что с увеличением  $t$  скорость роста ННК понижается. Снижение  $v$  наблюдается для разных типов М-катализаторов, разных диаметров ННК и для различных концентраций  $\text{SiCl}_4$  в газовой фазе. В то же время с повышением  $t$  наблюдается усиление радиального роста ННК (рис. 2).

Убывающая температурная зависимость  $v$  (рис. 1) не характерна для роста ННК Si и Ge, получаемых при более низких  $t$  ( $< 1000^\circ\text{C}$ ), для них с повышением  $t$  скорость экспоненциально увеличивается (рис. 3а), а энергия активации составля-

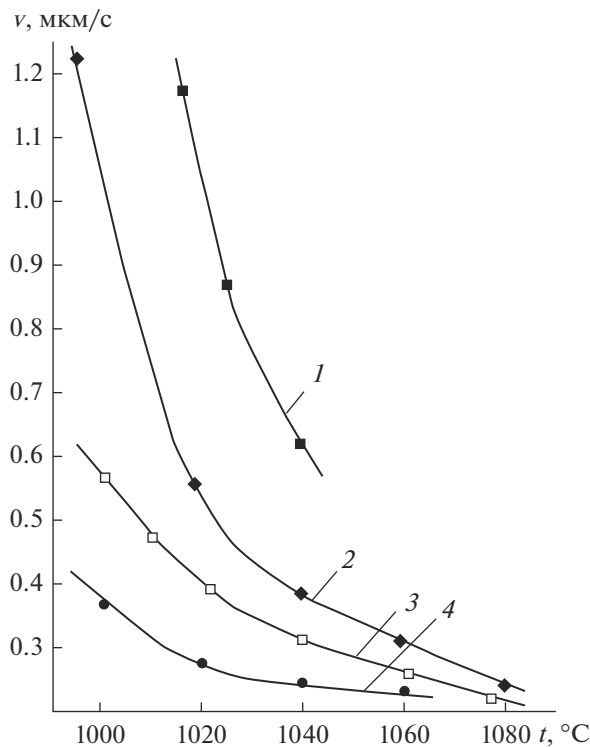


Рис. 1. Температурные зависимости скорости роста ННК Si со средним радиусом 500 нм; катализаторы: 1 – Al–Cu, 2 – Cu, 3 – Au, 4 – Pt.

ет для Si  $\sim 200$  кДж/моль, для Ge  $\sim 130$  кДж/моль [1]. В качестве лимитирующих стадий (среди кинетических) здесь можно предположить процессы адсорбции–десорбции и собственно поверхностные реакции [12].

На рис. 3б приведены полученные в работе [6] зависимости  $v = f(t)$  для роста ННК Si различных радиусов. Видно, что  $v$  увеличивается с ростом  $t$ , достигает пиковых значений, а затем уменьшается. Энергия активации, определенная по кривой 1, составляет  $E_a = 100$  кДж/моль. На рис. 3в показаны зависимости  $v = f(t)$  для ННК GaAs с  $r = 20$  нм [6], полученные теоретически (кривая 1) в работе [10] и экспериментально (кривая 2) в работе [9]. Для нанопроволок GaAs при  $t = 480^\circ\text{C}$   $E_a = 118$  кДж/моль. При этом скорость роста ННК GaAs полярными гранями (111)А и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{B}$  различается в пять раз, а для граней {211} и {111} ННК Si  $v_{\{211\}} \gg v_{\{111\}}$  [2].

Экспериментальные логарифмические зависимости скорости роста от обратной температуры для ННК GaAs, GaP и InAs, синтезированных методом газофазной эпитаксии с участием частиц Au с радиусом  $\sim 25$  нм в интервале температур  $350\text{--}525^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 3г [11]. При низких

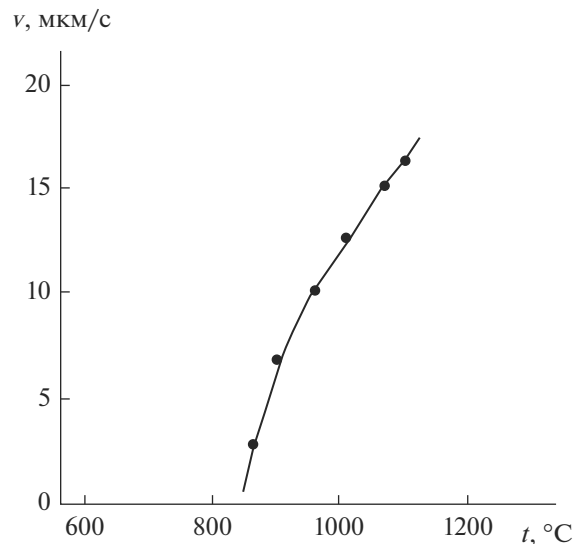
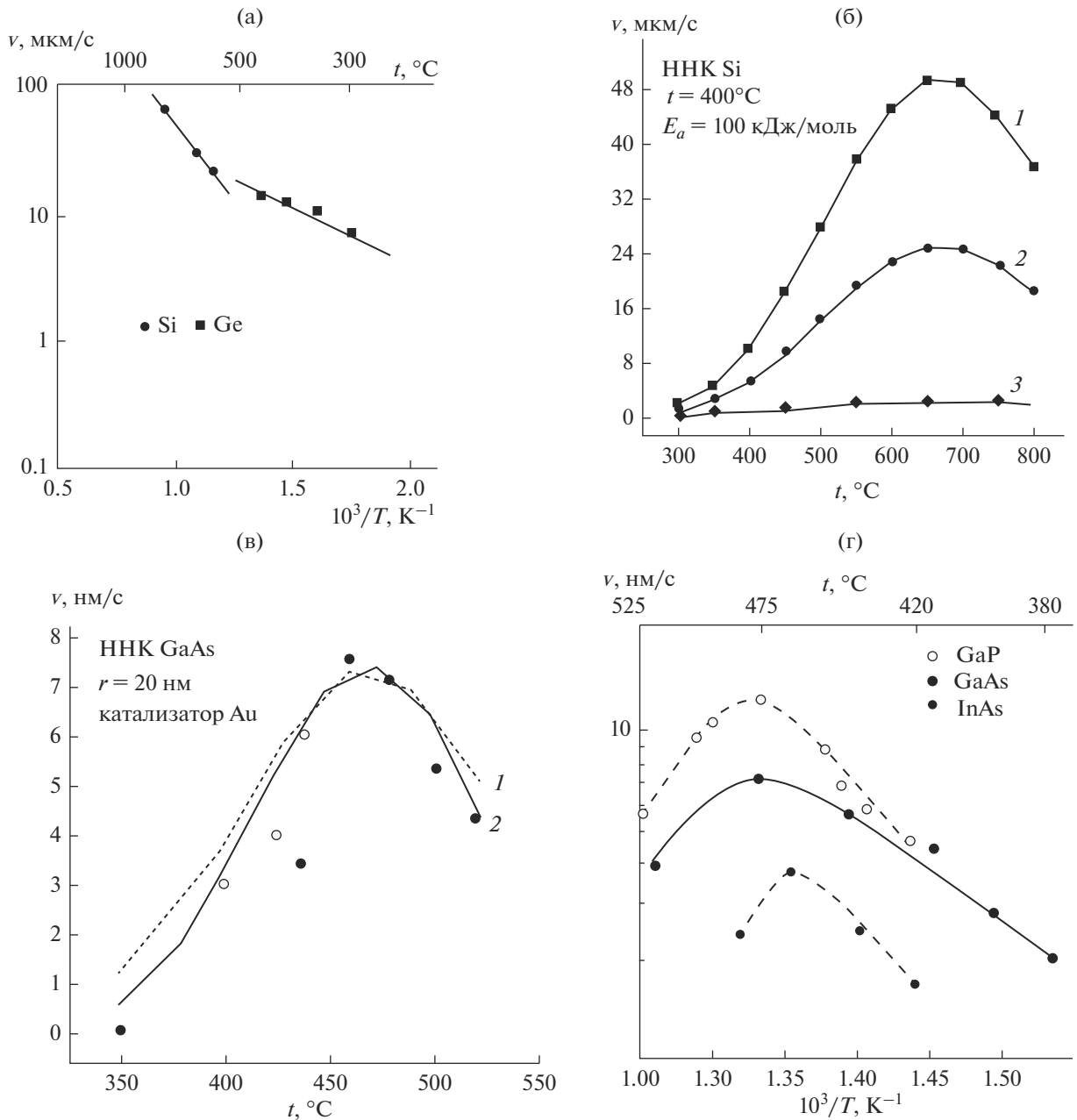


Рис. 2. Зависимость скорости радиального (латерального) роста ННК Si от температуры процесса.

$t$  (рис. 3г) кривые скорости роста ННК GaAs, GaP и InAs асимптотически приближаются к предельным кривым, соответствующим типичной энергии активации  $E_a$ . Однако при повышении температуры, в области  $470\text{--}475^\circ\text{C}$ , для ННК GaAs, GaP и InAs наклон кривых существенно уменьшается, а  $v$  достигает максимума. При  $t > 450\text{--}475^\circ\text{C}$  скорость роста ННК фактически убывает с температурой.

Для нескольких температур исследован характер удлинения ННК Si ( $l$ ) с течением времени (рис. 4). Как видно из рис. 4, функция  $l(t)$  является линейной с почти постоянным углом наклона.

Для объяснения наблюдающихся различий зависимостей  $v = f(t)$  проанализируем имеющиеся представления и модели. Считается, что для экспериментов по химическому паровому осаждению при больших размерах частиц катализатора ( $r > 1$  мкм), высоких ростовых температурах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$  для Si и  $\sim 700^\circ\text{C}$  для GaAs) и, следовательно, очень малых длинах диффузионного пробега  $\bar{\lambda}_a$  ( $\bar{\lambda}_a \ll 1$  мкм) адсорбированных атомов (адатомов) характерен адсорбционно-контролируемый рост ННК, определяющий активационную природу зависимости  $v(t)$  [1, 2]. Картина роста таких нитей [5, 6] показывает, что их скорость лимитируется адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности капли как результат прямых соударений атомов парового вещества с жидкой фазой [2]. Следовательно, длина ННК не может быть больше толщины осажденного слоя ( $l'$ ), если нет десорбции. Но фактически это не так и  $l/l' \approx 7\text{--}10$  [2].



**Рис. 3.** Логарифмические зависимости аксиальной скорости роста ННК Si и Ge, выращенных из SiH<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> при давлении  $p_{\text{SiH}_4} = p_{\text{GeH}_4} = 1.33 \times 10^3$  Па, от обратной температуры [1] (а); температурные зависимости скорости роста ННК Si для нанопроволок с радиусом  $r = 1$  (1), 2 (2) и 25 нм (3) [7] (б); сравнение экспериментальной (2) и теоретической (1) температурных зависимостей скоростей роста нанопроволок GaAs [6, 9, 10] (черные кружки – экспериментальные данные [10], светлые кружки – результаты расчетов [9]) (в); температурные зависимости скорости роста ННК GaAs, GaP и InAs, полученных методом газовой фазной эпитаксии из металлоганических соединений [11] (г).

Появление новых современных источников кристаллизуемого материала позволило существенно снизить ростовые температуры и уменьшить диаметры ННК до 10–100 нм. Поэтому принимается, что прямое поступление атомов из газовой фазы в каплю пренебрежимо мало, а контроль

роста ННК обеспечивают диффузионный и адсорбционно-десорбционный вклады с поверхности подложки и боковых стенок кристаллов [5, 6].

Так, для объяснения зависимости, показанной на рис. 3г, авторы [5, 11] прибегают к предполо-

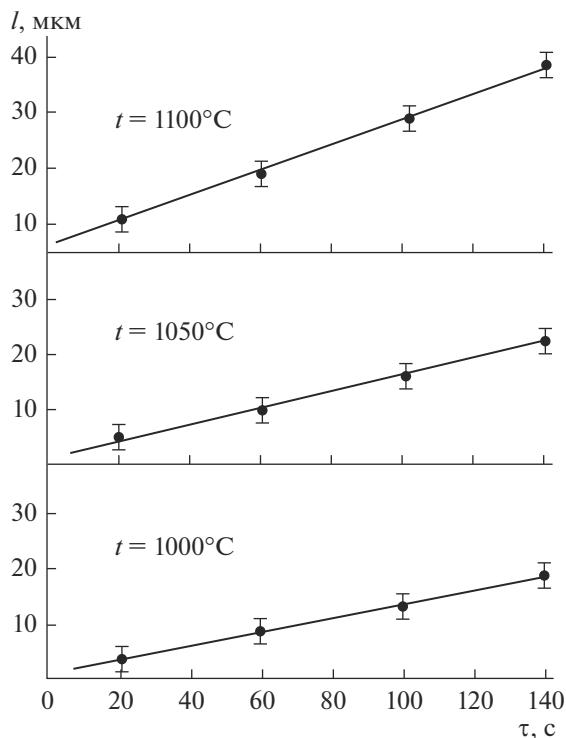


Рис. 4. Зависимости удлинения ННК Si диаметром 0.8 мкм от времени выращивания при различных температурах; катализатор Ni.

жениям, что в высокотемпературной области (при  $t > 450\text{--}475^\circ\text{C}$  на рис. 3г) средняя длина диффузионного пути адатомов на поверхности подложки  $\bar{\lambda}_a$  лимитируется десорбцией, поэтому  $\bar{\lambda}_a$  уменьшается. В области  $t < 450^\circ\text{C}$ , где десорбция мала, уменьшение  $t$  приводит к возрастанию концентрации адатомов  $N_1^c$  кристаллизуемого материала на поверхности подложки. Из-за возрастающей  $N_1^c$  адатомы не успевают достигнуть движущейся вершины ННК, поскольку их захватывают растущие островки. Следовательно, при низких  $t$  величина  $\bar{\lambda}_a$  лимитируется адсорбцией на поверхности подложки. Но давайте проанализируем эти процессы детально на примере роста ННК Si.

Пусть растущие ННК Si находятся в атмосфере пара кристаллизуемого вещества при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Тогда в соответствии с кинетической теорией газов первоначально на единицу площади поверхности ростовой подложки с наночастицами М-катализатора в единицу времени осаждаются  $p/(2mkT)^{1/2}$  частиц массы  $m$  вещества (здесь  $k$  — постоянная Больцмана) [13]. Будем рассматривать адсорбцию лишь на подложке и боковых стенках ННК. Тогда концентрация адатомов равна

$$N_1^c \cong N_0 \exp(-E_{ads}/kT), \quad (1)$$

где  $N_0$  — поверхностная плотность атомов (для (111) Si  $N_0 = 7.84 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$ ),  $E_{ads}$  — энергия активации процесса адсорбции.

О том, что термоактивируемая адсорбция (1) не лимитирует рост ННК, свидетельствует зависимость скорости роста от их кристаллографической ориентации на одинаковых по ориентировке подложках [2], т. е. зависимость  $v$  от структуры растущей торцевой грани, а также интенсификация образования кристаллических слоев по двумерному механизму на подложке и боковых стенках кристаллов Si с ростом  $t$  в широком интервале температур:  $500\text{--}1000^\circ\text{C}$  [1] и  $800\text{--}1100^\circ\text{C}$  (рис. 2). При быстрой адсорбции концентрация адатомов на подложке и боковых стенках ННК возрастает, атомы захватываются растущей поверхностью и идет усиливающийся рост по механизму пар  $\rightarrow$  кристалл (наблюдается экспоненциальная зависимость скорости радиального роста ННК от  $t$ ), хотя ход зависимости  $v(t)$  для осевого роста ННК в этих температурных диапазонах неоднозначен (рис. 3).

Однако из положения адсорбции под влиянием тепловых колебаний адатом может покинуть поверхность со скоростью десорбции  $\sim \exp(-E_{des}/kT)$ , где  $E_{des}$  — энергия активации процесса десорбции при переходе адатома обратно в паровую фазу. Время жизни адатомов  $\tau_a$  на поверхности ростовой подложки

$$1/\tau_a \cong v_a^c \exp(-E_{des}/kT), \quad (2)$$

где  $v_a^c$  — частота колебаний адатомов около положения равновесия ( $10^{12}\text{--}10^{13}$  Гц). При равенстве потоков конденсирующихся атомов и атомов, покидающих подложку, выражение для концентрации  $N_1^c$  на подложке будет иметь вид

$$N_1^c = p(v_a^c)^{-1} (2\pi mkT)^2 \exp(E_{des}/kT). \quad (3)$$

Поскольку в качестве ростовых подложек для роста ННК как правило используются пластины Si{111}, проведем оценку  $N_1^c$  и  $\tau_a$  для грани (111) Si в контакте с собственным паром при  $t = 927^\circ\text{C}$  и  $p = 1.6 \times 10^{-5}$  Па. Принимая  $m_{\text{Si}} = 4.76 \times 10^{-27}$  кг,  $E_{des} = 231.8$  кДж/моль и  $v_a^c \approx 10^{13}$  Гц, получим  $N_1^c \approx 3 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$ . Так как поверхностная плотность атомов на грани Si (111) равна  $1.54 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$ , то доля позиций, заполненных адатомами, составляет  $\sim 1.46 \times 10^{-3}$ . При понижении  $t$  до  $727^\circ\text{C}$  и постоянстве плотности потока доля заполненных мест увеличится до  $\sim 1.46 \times 10^{-1}$ . Тогда длительность пребывания адатома на Si-поверхности  $\tau_a$  составит  $\sim 0.06$  с

при  $t = 927^\circ\text{C}$  и  $\sim 6$  с при  $t = 727^\circ\text{C}$ . С дальнейшим понижением температуры  $\tau_a$  возрастет еще больше.

Ада́томы совершают тепловые колебания, которые приводят к перескокам в соседние положения адсорбции, это обеспечивает диффузию по поверхности подложки и, в конечном счете, переход атомов на боковые стенки ННК. Количество перескоков в единицу времени определяется эффективным коэффициентом поверхностной диффузии

$$D_a^c = a^2 v_a^c \exp(-U_a^c/kT), \quad (4)$$

где  $U_a^c$  – энергия активации диффузии,  $a$  – межатомное расстояние.

На основании уравнений (2) и (4) вычислим длину свободного пробега адатома за время его пребывания  $\tau_a$  на ростовой Si-подложке

$$\bar{\lambda}_a \approx (D_a^c \tau_a)^{1/2} = a \exp[(E_{des} - U_a^c)/2kT]. \quad (5)$$

Энергия активации диффузии для атомов Si на грани (111) составляет  $U_a^c \approx 115$  кДж/моль, а  $E_{des} = 231$  кДж/моль [13]. При  $t = 727^\circ\text{C}$  среднее расстояние прохождения адатома за время нахождения его на грани (111) Si равно  $\bar{\lambda}_a \approx 1.8 \times 10^3 a \approx 8.1 \times 10^{-7}$  м (здесь  $a \approx 0.45$  нм). Так как  $E_{des} > U_a^c$ , то  $\bar{\lambda}_a$  зависит от соотношения  $E_{des}/kT$  и средняя длина диффузионного пробега адатомов  $\bar{\lambda}_a$  должна существенно возрастать с уменьшением  $t$ . Следовательно, при десорбционном контроле процесса с понижением температуры скорость роста ННК должна экспоненциально возрастать, что противоречит экспериментальным данным (рис. 1 и 3).

Вероятность поступления адатомов из соседних мест адсорбции на площадку  $a^2$  составляет  $\sim N_1^c a^2 v_a^c \exp(-U_a^c/kT)$ , в то время как вероятность поступления атомов из газовой атмосферы пропорциональна  $\sim pa^2/(2\pi mkT)^{1/2}$ . С учетом (2) соотношение этих вероятностей равно  $\exp[(E_{des} - U_a^c)/2kT]$ . Если учесть, что  $E_{des} \gg U_a^c$ , то можно считать, что основная доля материала для заполнения мест адсорбции поступает за счет миграции атомов из соседних мест адсорбции, а не путем прямой конденсации из пара. Так, по оценкам [14], для грани Si (111) при  $t = 727^\circ\text{C}$  отношение указанных выше вероятностей равно  $\sim 4 \times 10^6$ . Из этих оценок следует, что при осаждении Si из пара  $\exp[(E_{des} - U_a^c)/2kT] \gg 1$ . Таким образом, нуклеация на поверхности Si-подложки и ННК с ростом  $t$  не может уменьшать скорость роста.

Однако поверхностная диффузия на подложке и боковой поверхности ННК также не может контролировать скорость роста кристаллов, поскольку в условиях разреженной атмосферы и больших  $\bar{\lambda}_a$  ( $\sim 3$ – $10$  мкм), больших  $D_a^c$  и малых транспортных путей доставки питающего материала в силу малости размеров ННК (диаметр  $d \sim 10$ – $100$  нм и длина  $l \sim 1$  мкм) диффузия, наоборот, протекает очень быстро ( $l < \bar{\lambda}_a$ ). Так, в случае роста ННК GaAs при  $t = 580^\circ\text{C}$   $\bar{\lambda}_a$  атома Ga на поверхности GaAs ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) составляет  $\sim 6$  мкм, а на боковой поверхности ННК GaAs {110} по расчетам – от 2–3 до 8–10 мкм [5]. Аналогично, при типичных длинах ННК Si  $l \sim 1$  мкм и типичных коэффициентах поверхностной диффузии (для Si(111) при  $t = 727^\circ\text{C}$ , по оценкам,  $D_a^c \sim 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с) скорость поверхностной диффузии составляет  $v_{DS} \sim D_a^c/l \sim 10^{-5}$  м/с. Такой величины могли бы достигать в пределе скорости роста ННК Si при лимитировании процесса стадией поверхностной диффузии. Однако наблюдаемые скорости роста ННК (1–10 нм/с) на три–четыре порядка ниже полученных оценочных величин.

Выводы о диффузионном режиме роста ННК также противоречат и наблюдаемым экспоненциальным, т.е. сильным, температурным зависимостям  $v = f(t)$  (типичный вид таких зависимостей показан рис. 3а), свидетельствующим об активационном характере процесса ( $E_a$  обычно составляет 40–200 кДж/моль). Но известно, что температурная зависимость диффузии слабая, степенная (с показателем степени не более 1.5–2), а энергия активации диффузии обычно не превышает 4–20 кДж/моль [2].

Кроме того, наблюдаемые пиковые зависимости  $v = f(t)$  и  $\ln v = f(1/T)$  с характерной ниспадающей ветвью при более высоких температурах (правые ветви кривых на рис. 3б, 3в и левая ветвь кривых на рис. 3г) не получается объяснить ни в рамках кинетической, включая адсорбционно-десорбционную, ни в рамках диффузионной моделей [1–11].

Вместе с тем, непонятна недооценка авторами многих моделей стадии встраивания атомов вещества в решетку ННК при столь низких температурах ростовых процессов (340–640°C). Учитывая эту стадию, характерный вид кривых  $\ln v = f(1/T)$  можно было бы интерпретировать следующим образом.

Рассмотрим реакцию кристаллизации вещества А на границе жидкость (L)/кристалл (S), которая приводит к росту ННК:  $A_L \rightleftharpoons A_S$ , ( $\Delta H \leq 0$ ), где  $\Delta H$  – тепловой эффект (энтальпия) реакции

при постоянном давлении. При кристаллизации Si, Ge, GaAs и др. процесс характеризуется отрицательной теплотой реакции ( $\Delta H < 0$ , т.е. реакция экзотермическая, теплота выделяется). Несмотря на это, в начале температурного диапазона с повышением  $t$  скорость роста ННК быстро увеличивается (рис. 3). Данный факт наряду с экспоненциальной зависимостью  $v(T)$  в начальной температурной области (рис. 3а (прямые линии), 3б и 3в (левые ветви кривых) и рис. 3г (правые ветви)) и зависимостью скорости роста от ориентации ННК [2] служит сильным доводом в пользу кинетического режима роста с лимитирующей стадией встраивания вещества в решетку кристалла. Кроме того, из линейной функции  $l = f(\tau)$  (рис. 4) следует, что  $v = dl/d\tau = \text{const}$  и не зависит от концентрации кристаллизующего вещества при  $t = \text{const}$ . Это возможно только для поверхностного процесса нулевого порядка по объемной концентрации реагента, поскольку порядок реакций в диффузионной области всегда первый. В этом случае состав капли вблизи границы кристалл/жидкость мало отличается от состава ННК и процесс не требует диффузии.

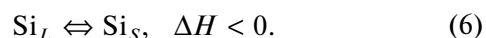
В кинетической области кривые скорости роста приближаются к кривым, соответствующим характерным для кристаллизации значениям  $E_a$  ( $> 100$  кДж/моль). Но при повышении  $t$  до  $650\text{--}700^\circ\text{C}$  (рис. 3б) и  $450\text{--}475^\circ\text{C}$  (рис. 3в, 3г) наклон кривых уменьшается по мере того, как все более существенными становятся термодинамические факторы.

В области высоких  $t$  скорость роста ННК фактически убывает с ростом температуры (рис. 3б, 3в (правая ветвь кривых) и рис. 3г (левая ветвь)), поэтому кажется, что процесс перешел в диффузионный режим [5, 6]. На самом деле зависимость  $v = f(t)$ , характеризующая процесс с  $\Delta H < 0$ , определяется термодинамическими причинами. С ростом  $t$  равновесие процесса кристаллизации смещается в сторону эндотермической реакции растворения кристаллического вещества и скорость роста ННК падает. При этом максимумам на кривых рис. 3б–3г соответствует  $t$ , при которой все факторы оказывают на  $v$  одинаковое влияние.

Очевидно, в исследованном интервале температур кинетический член  $\exp(-E_a/RT)$ , где  $R$  – газовая постоянная, не вносит заметного вклада в наблюдаемую скорость роста ННК, если она определяется термодинамикой, а не кинетикой процесса. Более того, большая величина энергии активации ( $100\text{--}200$  кДж/моль) [6] не может служить признаком кинетического режима для десорбции, поскольку процесс десорбции эндотер-

мичен и  $\Delta H > 0$ . Убывающую зависимость  $v = f(t)$  (рис. 1) нельзя объяснить и снижением выхода Si, так как суммарная теплота реакции из смеси  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  положительна ( $\Delta H > 0$ , реакция эндотермическая) и с увеличением  $t$  скорость роста ННК должна возрастать.

Для того чтобы понять возможность влияния термодинамических факторов на рост ННК Si, рассмотрим реакцию на границе кристалл/газ



Если предположить, что скорость роста ННК определяется объемной диффузией или реакцией на межфазной границе, то, упрощенно, выделим три стадии ПЖК-процесса вблизи равновесия: 1) диффузия Si в жидкой капле к растущей грани ННК; 2) встраивание атомов Si в решетку кристалла (6); 3) диффузия атомарного Si от торцевой грани ННК к поверхности капли.

Скорость первой стадии можно выразить как перенос массы вещества

$$v_{D1} = k_{D1} (C_{surf} - C_L), \quad (7)$$

где  $v_{D1}$  – скорость диффузии атомов Si к растущей поверхности,  $k_{D1}$  – коэффициент массопереноса Si,  $C_{surf}$  и  $C_L$  – концентрации кристаллизующего вещества вблизи поверхности капли и на границе с кристаллом.

Скорость обратимой реакции кристаллизации (6)  $v_k$  выразим как

$$v_k = k_{k\ dir} C_L - k_{k\ back} C_S, \quad (8)$$

где  $k_{k\ dir}$  и  $k_{k\ back}$  – константы скорости прямой и обратной реакции,  $C_S$  – равновесная концентрация атомов на границе с кристаллом.

Скорость диффузии атомарного Si от торцевой грани ННК выразится как

$$v_{D2} = k_{D2} C_S. \quad (9)$$

При записи выражения (9) предполагалось, что изначально жидкая фаза содержит равновесную концентрацию Si и, следовательно,  $C_L = C_S$ .

Если рост ННК проходит в стационарном режиме, то скорости всех звеньев равны:  $v_{D1} = v_{D2} = v_k = v$ , где  $v$  – наблюдаемая скорость роста ННК. Из уравнений (7)–(9) получаем соотношение для скорости роста ННК

$$v = \left[ k_{k\ dir}^{-1} + k_{D1}^{-1} + k_{k\ back} (k_{D2} k_{k\ dir})^{-1} \right] C_{surf}. \quad (10)$$

Выражение в скобках показывает, что обратная величина константы скорости роста ННК равна сумме обратных значений констант скоростей стадий процесса. Реакция (6) – реакция первого порядка, поэтому можно записать



$$K = k_{k\ dir} k_{k\ back}^{-1}, \quad (11)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции кристаллизации. Коэффициенты диффузии  $k_{D1}$  и  $k_{D2}$  в (7) и (9) должны быть одинаковы, т.е.

$$k_{D1} = k_{D2} = k_D, \quad (12)$$

где  $k_D$  – коэффициент массопереноса. Подставляя (11) и (12) в (10), получим

$$v = \left[ k_{k\ dir}^{-1} + k_D^{-1} (1 + K^{-1}) \right] C_{surf}. \quad (13)$$

Константа  $k_{k\ dir}$  возрастает с температурой по экспоненциальной зависимости, которую можно описать уравнением Аррениуса

$$k_{k\ dir} = A \exp(-E_a/RT). \quad (14)$$

Коэффициент  $k_D$  связан с  $T$  степенной функцией. Поэтому скорость диффузионного процесса в первом приближении можно принять

$$k_D = bT^{3/2}, \quad (15)$$

где  $b$  – коэффициент пропорциональности. Температурная зависимость константы  $K$  определяется интегральным выражением Вант-Гоффа

$$K = m \exp(-\Delta H/RT), \quad (16)$$

где  $m$  – некоторая постоянная. Подставляя (14), (15) и (16) в (13), получаем

$$v = \left( \left( A \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \right)^{-1} + b^{-1} T^{2/3} \left( 1 + m \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \right)^{-1} \right) C_{surf}. \quad (17)$$

Из выражения (17) следует, что при  $C_{surf} = \text{const}$  и низких  $T$  решающее влияние на скорость роста ННК оказывает первое слагаемое и процесс подчиняется кинетическим закономерностям. В этой области функция  $\ln v = f(1/T)$  носит линейный характер (рис. 3а, левая ветвь кривых на рис. 3б, 3в и правая ветвь кривых на рис. 3г). Но с ростом  $T$  для реакции кристаллизации с относительно высокими значениями (по модулю)  $\Delta H < 0$  зависимость  $v(T)$  будет определяться третьим слагаемым в (17) и подчиняться термодинамическим закономерностям (рис. 1, рис. 3б, 3в (правая ветвь кривых) и рис. 3г (левая ветвь)). Для ростовых систем с  $\Delta H \geq 0$  и  $T$  выше максимальных наблюдаемая скорость роста ННК  $v \sim T^{3/2}$ .

Таким образом, можно констатировать, что причины, лежащие в основе различий представлений о влиянии  $T$  на скорость роста ННК, заключаются в преобладающей роли термодинамического фактора экзотермической реакции кристаллизации, а не кинетики процесса роста.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что недооценка влияния термодинамических факторов является основной причиной, определяющей различия результатов изучения влияния  $T$  на скорость роста ННК и противоречивые выводы о лимитирующей стадии ПЖК-процесса. Для обратимых процессов кристаллизации ННК Si, Ge, GaAs и др., у которых теплота реакции отрицательна ( $\Delta H < 0$ ), в области низких  $T$  преобладает кинетический режим с лимитирующей стадией кристаллизации на границе кристалл/жидкость. При повышении  $T$  ход зависимости  $v(T)$  определяется термодинамическими, а не кинетическими причинами. Интенсифицировать рост ННК в экзотермическом процессе можно, понижая температуру и давление.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00449, <https://rscf.ru/project/22-22-00449/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bootsma G.A., Gassen H.J.* A Quantitative Study on the Growth of Silicon Whiskers from Silane and Germanium Whiskers From Germane // J. Cryst. Growth. 1971. V. 10. P. 223–234.
2. *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
3. *Weyher J.* Some Notes of the Growth Kinetics and Morphology of VLS Si Crystals Grown with Pt and Au as Liquid-Forming Agents // J. Cryst. Growth. 1978. V. 43. P. 235–244.
4. *Lew K.K., Redwing J.M.* Growth Characteristics of Silicon Nanowires Synthesized by VLS Growth in Nanoporous Al Templates // J. Cryst. Growth. 2003. V. 254. № 1–2. P. 14–22.
5. *Дубровский В.Г., Сибирев Н.В., Суриц Р.А., Цырлин Г.Э., Устинов В.М., Тchernycheva М., Harmand J.C.* О роли поверхностной диффузии адатомов при формировании нанометровых НК // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 9. С. 1103–1110.
6. *Noor Mohammad S.* General Theoretical Model for the Vapor-Phase Growth and Growth Rate of Semiconductor Nanowires // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. № 2. P. 329–352.
7. *Thombare S.V., Marshall A.F., McIntyre P.C.* Kinetics of Ge NW Growth by the Vapor-Solid-Solid Mechanism with a Ni-Based Catalyst // APL Mater. 2013. V. 1. P. 061101.
8. *Небольсин В.А., Щетинин А.А., Даринский Б.М., Попов Е.Е.* Кинетика роста НК Si в реакторе с горячими стенками // Изв. вузов. Физика. 1995. Т. 38. № 10. С. 22–27.

9. *Dick K., Deppert K., Karlsson L., Wallenberg L.R., Samuelson L., Seifert W.* A New Understanding of Au-Assisted Growth of III–V Semiconductor Nanowires // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. № 10. P. 1603–1610.
10. *Soci C., Bao X.-Y., Aplin D. P. R., Wang D.* A Systematic Study on the Growth of GaAs NWs by MOCVD Deposition // *Nano Lett.* 2008. V. 8. № 12. P. 4275–4282.
11. *Seifert W., Borgstrom M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W., Martensson T., Skold N., Svensson C.P., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson L.* Growth of One-Dimensional Nanostructures in MOVPE // *J. Cryst. Growth.* 2004. V. 272. P. 211–220.
12. *Glas F., Dubrovskii V.G.* Energetics and Kinetics of Monolayer Formation in Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. P. 083401.
13. Современная кристаллография в 4-х томах. Т. 3: Образование кристаллов / Под ред. Чернова А.А. и др. М.: Наука, 1980. 407 с.
14. *Кранухин В.В., Соколов И.А., Кузнецов Г.Д.* Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. М.: Metallurgy, 1982. 352 с.

УДК 537.622.4539.89541.123:546.21'831'832

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА СОСТАВА 80 МОЛ. % $\alpha'$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ И 20 МОЛ. % $\text{MnAs}$

© 2022 г. Л. А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А. И. Риль<sup>2</sup>, \*, А. М. Алиев<sup>1</sup>,  
А. М. Гаджиев<sup>3</sup>, М. Х. Аль-Онаизан<sup>4</sup>, С. Ф. Маренкин<sup>2</sup>, \*\*

<sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ Российской академии наук,  
ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, Республика Дагестан, 367003 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Дагестанский государственный университет, ул. Магомеда Гаджиева,  
43-а, Махачкала, Республика Дагестан, 367000 Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Ленинский пр., 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ril\_alexey@mail.ru

\*\*e-mail: marenkin@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Синтезирован и охарактеризован методами РФА, ДТА и изучением микроструктуры композит, состоящий из 80 мол. %  $\alpha'$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$  и 20 мол. %  $\text{MnAs}$ . Установлено, что композит является мягким ферромагнетиком с температурой Кюри 328 К, в интервале температур 4–300 К для него характерен металлический тип проводимости. Композит обладал высоким положительным магнетосопротивлением, достигавшим 600% в магнитном поле 8 Тл. Природа магнетосопротивления определяется воздействием силы Лоренца, которая подавляла влияние спин-магнитных моментов ферромагнетика  $\text{MnAs}$ . Линейный характер температурных и магнитных зависимостей сопротивления представляет практический интерес для использования композита как материала сенсоров температур и магнитного поля.

**Ключевые слова:** арсенид кадмия, дираковский топологический полуметалл, арсенид марганца, электросопротивление, немагничность, магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0002337X22120119

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к композитам системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ – $\text{MnAs}$  во многом обусловлен уникальными свойствами входящих в их состав компонентов. В ранних исследованиях арсенида кадмия отмечалось, что он является узкозонным полупроводником с аномально высокой подвижностью носителей заряда [1–9]. Для  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  характерны полиморфные превращения  $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [10–12]. Расчеты и анализ зонных структур  $\alpha$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и  $\alpha''$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [13–17] показали, что эти фазы могут рассматриваться как топологические дираковские 3D-полуметаллы, аналоги 2D-графена, с возможными эффектами значительного магнетосопротивления и сверхпроводимости. Экспериментальные исследования, выполненные на объемных [18–20] и пленочных [21–23] образцах, подтвердили эти предположения.

$\text{MnAs}$  относится к металлам с дырочным типом проводимости и является мягким ферромагнетиком с температурой Кюри выше комнатой [24–26]. Арсенид марганца рассматривается как перспективный материал в энергоэффективном и безопасном для окружающей среды методе охлаждения с помощью магнетокалорического эффекта [26–28].

При исследовании композитов, состоящих из ферромагнетика (в данном случае  $\text{MnAs}$ ) и высокопроводящей матрицы ( $\text{Ca}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ ) представлялось важным оценить химическую совместимость этих фаз и возможность использования в качестве материалов спинтроники [29–31]. В качестве объекта исследования выбран композит состава 80 мол. %  $\alpha''$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$ .



Рис. 1. Внешний вид слитка состава 80 мол. %  $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили вакуумно-ампульным методом из высокочистых элементов тройной системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ – $\text{MnAs}$ – $\text{CdAs}_2$  [32]. Анализ результатов по растворимости марганца в  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [7] показал, что состав синтезированных образцов должен быть  $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ , поэтому при синтезе, чтобы не отклониться от квазибинарности разреза  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ – $\text{MnAs}$ , вводился соответствующий избыток марганца. Образцы представляли собой плотные слитки массой ~20 г с малым количеством пор и трещин. Внешний вид синтезированного образца представлен на рис. 1.

Образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА), микроструктурного анализа (оптический микроскоп EPIQUANT). РФА проводили на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.1540$  нм). Для расшифровки рентгенограмм использовали базу данных ICDD PDF-2 и программную среду Diffrac.Suite EVA. ДТА проводили на установке, от-

калиброванной по температурам плавления реперов (Sn, Zn, Ge, NaCl), с компьютерным управлением. Точность определения тепловых эффектов составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование намагниченности и магнитной восприимчивости проводили с помощью СКВИД-магнетометра (Magnetic Property Measurement System-XL-7 EC) с чувствительностью при измерениях магнитного момента  $1 \times 10^{-8}$  Гс  $\text{см}^3$  в области температур 4–350 К в режимах охлаждения в магнитном поле 100 Э (FC) и без магнитного поля (ZFC).

Полевые и температурные зависимости электросопротивления измеряли стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 4–300 К в магнитных полях до 8 Тл на образцах электронного типа проводимости с концентрацией носителей заряда  $1.7 \times 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$ , подвижностью  $4.9 \times 10^3$   $\text{см}^2/(\text{В с})$  и удельным сопротивлением  $7.7 \times 10^{-5}$  Ом  $\text{см}$ .

На рис. 2 представлены дифрактограммы  $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$  и  $\text{MnAs}$ , взятых в качестве эталонов, а также дифрактограмма синтезированного образца, которая содержит рефлексы двух фаз:  $\alpha$ "- $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (пр. гр.  $P4_2/nmc$  (03-065-2857 ICDD PDF-2)) и  $\text{MnAs}$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$  (00-028-0644 ICDD PDF-2)). Следует отметить, что наличие фазы  $\alpha$ "- $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в композите подтверждает наши данные о ее стабилизации при введении марганца [7].

На рис. 3 приведены ДТА-кривые нагревания и охлаждения композита. На кривой нагревания видны 3 эффекта, относящиеся к полиморфному превращению  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при  $560^\circ\text{C}$ , к плавлению эвтектики при  $593^\circ\text{C}$  и ликвидусу при  $710^\circ\text{C}$ . На кривой охлаждения при кристаллизации наблюдается значительное переохлаждение, что типично для соединений, содержащих мышьяк.

Микроструктура образца состоит из двух фаз (рис. 4): светлая идентифицируется как  $\text{MnAs}$ , более темная – как  $\alpha$ "- $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ .

На рис. 5 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$ . Видно, что при  $T \sim 310$  К наблюдается резкое падение магнитной восприимчивости, что объясняется началом перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Температура Кюри  $T_C$ , оцененная по точке перегиба кривой  $\chi(T)$  ( $\partial^2\chi/\partial T^2 = 0$ ), составляет 328 К и согласуется с данными для арсенида марганца в композитах [9, 26–28].

На рис. 6 приведена зависимость магнитного момента от напряженности внешнего магнитного поля. Композит состава 80 мол. %  $\alpha$ "- $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$  относится к мягким ферромагнетикам с величиной  $H_s \sim 5000$  Э и  $H_c \sim 10$  Э. На кри-

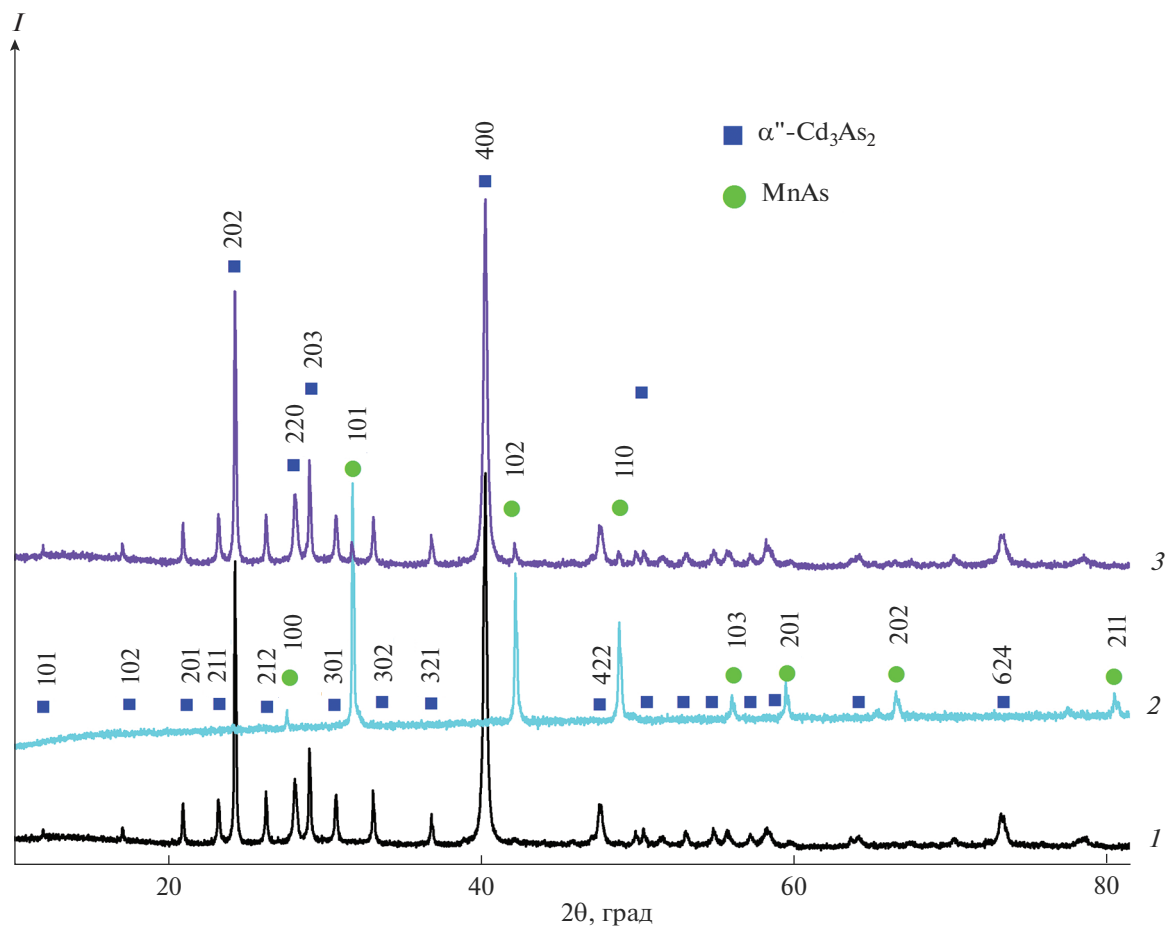


Рис. 2. Дифрактограммы  $Cd_{2.76}Mn_{0.24}As_2$  (1), MnAs (2), композита 80 мол. %  $Cd_{2.76}Mn_{0.24}As_2$ –20 мол. % MnAs (3).

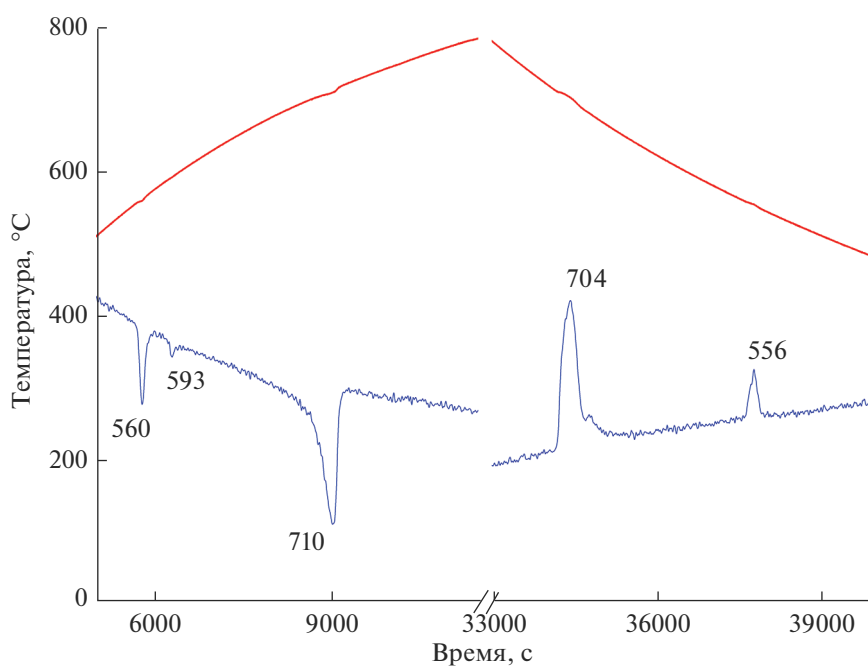


Рис. 3. ДТА-кривая образца состава 80 мол. %  $Cd_{2.76}Mn_{0.24}As_2$ –20 мол. % MnAs.

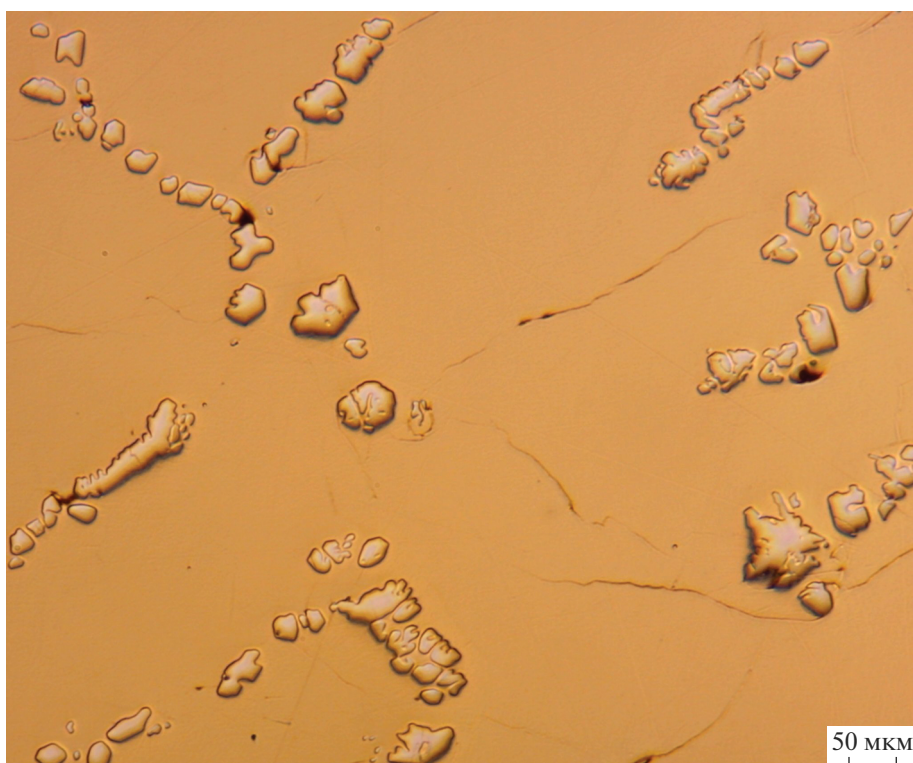


Рис. 4. Микроструктура образца состава 80 мол. %  $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$ .

вой ZFC (рис. 5) в диапазоне 280–50 К наблюдалась особенность: снижение величины магнитной восприимчивости и намагниченности на ~3.3%, преимущественно с 240 К. Такой вид ZFC характерен для эффекта фрустрации при переходе ферромагнетика в состояние спинового стекла.

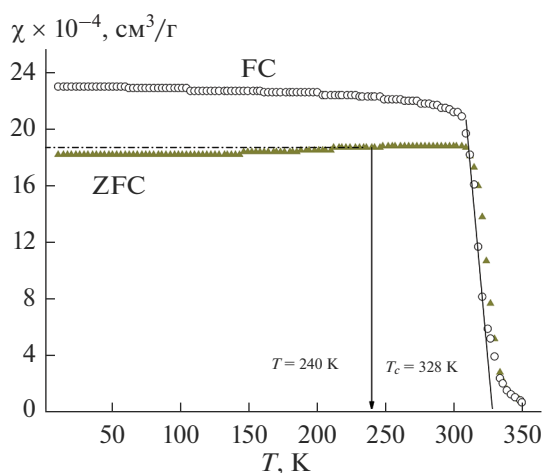


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости композита 80 мол. %  $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$ , охлажденного в магнитном поле 100 Э (FC) и без магнитного поля (ZFC).

На рис. 7 представлены температурные зависимости электросопротивления композита 80 мол. %  $\alpha''$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$  в интервалах температур 4–300 К и магнитных полей 0–8 Тл. Измерения проводили при взаимно перпендикулярных направлениях векторов элек-

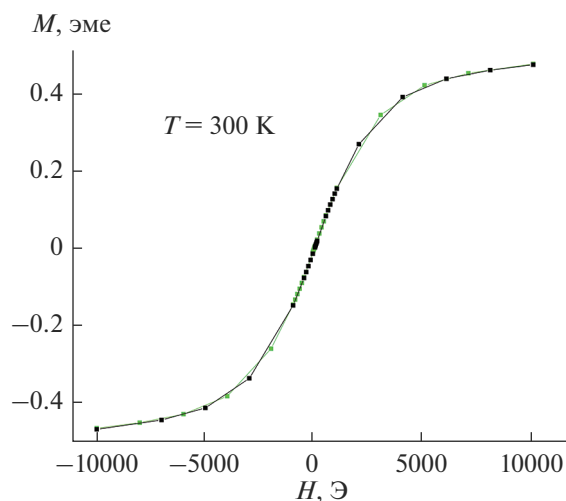


Рис. 6. Зависимость магнитного момента от внешнего поля для композита 80 мол. %  $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$ .

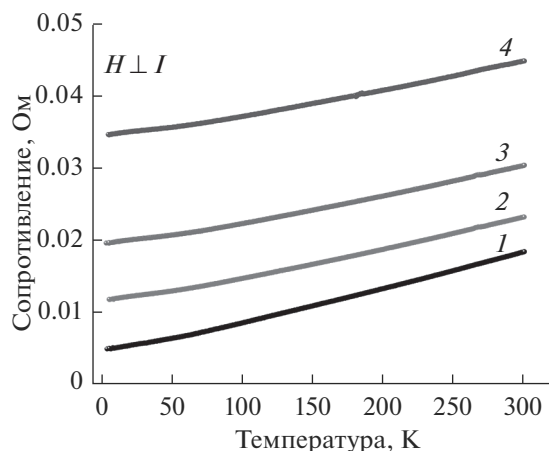


Рис. 7. Температурные зависимости сопротивления композита 80 мол. %  $\alpha'$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$  в магнитных полях 0 (*1*), 2 (*2*), 4 (*3*), 8 Тл (*4*).

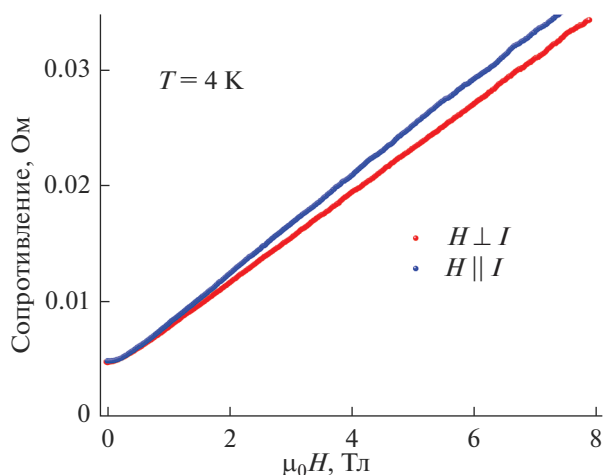


Рис. 8. Магнетопольные зависимости сопротивления композита 80 мол. %  $\alpha'$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$  при  $T = 4$  К и различном положении относительно внешнего поля.

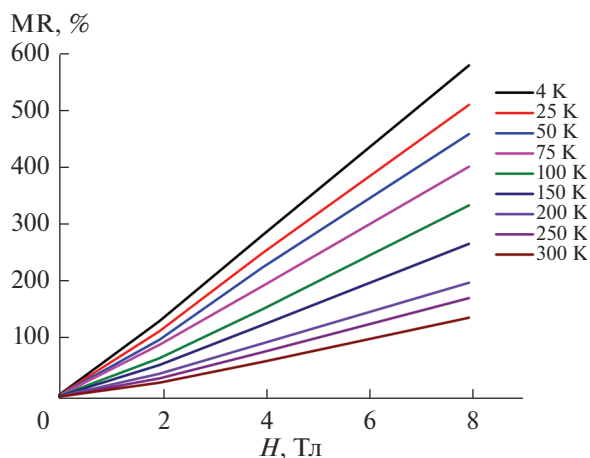


Рис. 9. Зависимости поперечного магнетосопротивления от поля для композита 80 мол. %  $\alpha'$ - $\text{Cd}_{2.76}\text{Mn}_{0.24}\text{As}_2$ –20 мол. %  $\text{MnAs}$  при 4–300 К.

трического и магнитного полей. С ростом температуры и величины магнитного поля наблюдается линейное увеличение сопротивления. Это свидетельствует о металлическом характере проводимости и о значительном положительном магнетосопротивлении композита.

На рис. 8 представлены магнетопольные зависимости сопротивления при 4 К. Зависимость от направления полей указывает на наличие анизотропного магниторезистивного эффекта, характерного для ферромагнетиков. Эффект подавляется воздействием силы Лоренца, приводящей к появлению положительного магнетосопротивления. Это подтверждают магнетопольные зависимости, измеренные в диапазонах магнитных полей 0–8 Тл и температур 4–300 К, при перпендикулярной направленности векторов магнитного и электрического полей (рис. 9). Линейный характер изменения сопротивления от температуры и от магнитного поля выгодно отличает композит от фазы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , для которой также характерен значительный магниторезистивный эффект, однако при этом отсутствует линейный характер зависимости от температуры и магнитного поля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ температурных зависимостей электро- и магнетосопротивления позволил установить, что в композите наблюдаются металлический характер проводимости и положительное магнетосопротивление, что свидетельствует о преимущественном влиянии дираковского топологического полуметалла на проводимость композита. Вместе с тем наличие анизотропного магниторезистивного эффекта свидетельствует о влиянии спин-магнитных моментов ферромагнетика  $\text{MnAs}$  на характер проводимости композита. При температуре 240 К в слабых магнитных полях в композите наблюдается состояние, аналогичное спиновому стеклу.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20220).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Turner W.J., Fischler A.S., Reese W.E.* Physical Properties of Several II-V Semiconductors // *Phys. Rev.* 1961. V. 121. P. 759–767. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.759>
2. *Steigmann G.A., Goodyear J.* The Crystal Structure of  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1968. V. 24. P. 1062–1067. <https://doi.org/10.1107/S0567740868003705>
3. *Pietraszko A., Lukaszewicz K.* Thermal Expansion and Phase Transitions of  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  and  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  // *Phys. Status Solidi.* 1973. V. 18. P. 723–730. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210180234>

4. *Arushanov E.K.* Crystal Growth and Characterization of  $\text{Pb}_3\text{V}_2$  Compounds // *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1981. V. 3. P. 211–255.  
[https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90020-9)
5. *Arushanov E.K.*  $\text{Pb}_3\text{V}_2$  Compounds and Alloys // *Prog. Cryst. Growth Charact.* 1992. V. 5. P. 131–201.  
[https://doi.org/10.1016/0960-8974\(92\)90030-T](https://doi.org/10.1016/0960-8974(92)90030-T)
6. *Изотов А.Д., Саныгин В.П.* Возможный механизм полиморфного превращения в  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Изв. АН. СССР. Неорганич. материалы.* 1982. Т. 18. № 4. С. 680–681.
7. *Ril' A.I., Marenkin S.F., Volkov V.V., Oveshnikov L.N., Kozlov V.V.* Formation of the  $\alpha$ -phase and Study of the Solubility of Mn in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 892. P. 162082.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021>
8. *Liang T., Gibson Q., Ali M. N., Liu M., Cava R.J., Ong N.P.* Ultrahigh Mobility and Giant Magnetoresistance in the Dirac Semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Nat. Mater.* 2015. V. 14. № 3. P. 280–284.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4143>
9. *Ril A.I., Marenkin S.F.* Cadmium Arsenides: Structure, Synthesis of Bulk and Film Crystals, Magnetic and Electrical Properties (Review) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 14. P. 2005–2016.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140059>
10. *Zdanowicz W., Kloc K., Burian A., Rzepa B., Zdanowicz E.* Preparation and Structure of  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$  // *Cryst. Res. Technol.* 1983. V. 18. P. 25–27.  
<https://doi.org/10.1002/crat.2170180128>
11. *Denissen C.J.M., Nishihara H., Gool J.C., W.J.M. de Jonge.* Magnetic Behavior of the Semimagnetic Semiconductor  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$  // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 11. P. 7637.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7637>
12. *Celinski Z., Burian A., Rzepa B., Zdanowicz W.* Preparation, Structure and Magnetic Properties of  $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$  Crystals // *Mater. Res. Bull.* 1987. V. 22. P. 419–426.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90061-4)
13. *Ali M.N., Gibson Q., Jeon S., Zhou B.B., Yazdani Ali, Cava R.J.* The Crystal and Electronic Structures of  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , the Three Dimensional Electronic Analogue of Graphene // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 8. P. 4062–4067.  
<https://doi.org/10.1021/ic403163d>
14. *Borisenko S., Gibson S.Q., Evtushinsky D., Zabolotnyy V., Büchner B., Cava R.J.* Experimental Realization of a Three-Dimensional Dirac Semimetal // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. P. 027603.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027603>
15. *Liu Z.K., Jiang J., Zhou B., Wang Z.J., Zhang Y., Weng H.M., Prabhakaran D., Mo S.-K., Peng H., Dudin P., Kim T., Hoesch M., Fang Z., Dai X., Shen Z.X., Feng D.L., Hussain Z., Chen Y.L.* A Stable Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 677–681.  
<https://doi.org/10.1038/NMAT3990>
16. *Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z.* Three-Dimensional Dirac Semimetal and Quantum Transport in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 125427.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
17. *Шелкачев Н.М., Яржемский В.Г.* Влияние кристаллической структуры и примесей 3d-элементов на электронное строение топологического материала  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Неорганич. материалы.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1157–1162.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18110118>
18. *Li H., He H.T., Lu H.Z., Zhang H., Liu H., Ma R., Fan Z., Shen S.Q., Wang J.* Negative Magnetoresistance in Dirac Semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 10301.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms10301>
19. *Feng J., Pang Y., Wu D., Wang Z., Weng H., Li J., Dai X., Fang Z., Shi Y., Lu L.* Large Linear Magnetoresistance in Dirac Semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  with Fermi Surfaces Close to the Dirac Points // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 081306.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081306>
20. *Aggarwal L., Gaurav A., Thakur G.S., Haque Z., Ganguli A.K., Sheet G.* Unconventional Superconductivity at Mesoscopic Point Contacts on the 3D Dirac Semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  // *Nat. Mater.* 2016. V. 15. № 1. P. 32–37.  
<https://doi.org/10.1038/NMAT4455>
21. *Mekhiya A.B., Kazakov A.A., Oveshnikov L.N., Davydov A.B., Ril A.I., Marenkin S.F., Aronzon B.A.* Quantum Corrections and Magnetotransport in 3D Dirac Semimetal  $\text{Cd}_{3-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$  Films // *Semiconductors.* 2019. V. 53. № 11. P. 1439–1444.  
<https://doi.org/10.1134/S1063782619110137>
22. *Li C.Z., Wang L.X., Liu H., Wang J., Liao Z.M., Yu D.P.* Giant Negative Magnetoresistance Induced by the Chiral Anomaly in Individual  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  Nanowires // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 10137.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms10137>
23. *Liu Y.W., Tiwari R., Narayan A., Jin Z., Yuan X., Zhang C., Chen F., Li L., Xia Z., Sanvito S., Zhou P., Xiu F.* Cr Doping Induced Negative Transverse Magnetoresistance in  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  Thin Films // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. P. 085303.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.085303>
24. *Nascimento F.C., Santos A.O., Campos A., Gamma S., Cardoso L.P.* Structural and Magnetic Study of the MnAs Magnetocaloric Compound // *Mater. Res.* 2006. V. 9. P. 111–114.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100021>
25. *Marenkin S.F., Kochura A.V., Izotov A.D., Vasil'ev M.G.* Manganese Pnictides MnP, MnAs, and MnSb are Ferromagnetic Semimetals: Preparation, Structure, and Properties (a Survey) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1753–1763.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618140036>
26. *Govor G.A.* First-Order Phase Transition in Manganese Arsenide // *Phys. Solid State.* 2015. V. 57. P. 871–872.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783415050121>
27. *Маренкин С.Ф., Аронов А.Н., Федорченко И.В., Желудкевич А.Л., Хорошилов А.В., Козлов В.В., Васильев М.Г.* Калориметрические и магнитные измерения перехода в MnAs из ферромагнитного парамагнитного состояния // *Неорганич. материалы.* 2018. Т. 54. № 9. С. 913–917.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18090087>
28. *Govor G.A., Mitsiuk V.I., Nikitin S.A., Pankratov N.Yu., Smarzhovskaya A.I.* Magnetostructural Phase Transitions and Magnetocaloric Effect in Mn(As,P) Compounds and Their Composites // *J. Alloys Compd.*



2019. V. 801. P. 428–437.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.345>
29. *Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г.* Физико-химический анализ систем полупроводник-ферромагнетик как основа синтеза магнитногранулированных структур спинтроники // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920–926.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090069>
30. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саныгин В.П., Ефимов Н.Н., Васильев М.Г.* Ферромагнетизм сплавов на основе антимонида индия, легированного Mn и Ni // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 941–945.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090148>
31. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Ефимов Н.Н.* Магнитная диаграмма твердых растворов  $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$  // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 931–942.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20090018>
32. *Риль А.И., Федорченко И.В., Маренкин С.Ф., Кочура А.В., Кузько А.Е.* Фазовые равновесия в тройной системе  $\text{CdAs}_2\text{–Cd}_3\text{As}_2\text{–MnAs}$  // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 977–987.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17070200>

УДК 537.9

## СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МОНОАНИОННЫХ ГАФНИЙ-ДОПИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ОЛОВА

© 2022 г. Н. А. Борщ<sup>1, \*</sup>, Н. С. Переславцева<sup>1</sup>, С. И. Курганский<sup>2</sup><sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

\*e-mail: n.a.borshch@ya.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 21.09.2022 г.

В работе представлены результаты компьютерного эксперимента в рамках теории функционала плотности по расчетам атомной структуры и электронного спектра кластеров  $\text{HfSn}_n^-$  ( $n = 15-17$ ). На основе правил Уэйда–Мингоса установлены закономерности формирования моноанионных гафний-допированных кластеров олова, позволяющие оптимизировать прогностические исследования по поиску новых наноструктурированных материалов. Сравниваются результаты расчетов с использованием функционалов B3LYP, B3PW91 и PBE в комбинации с базисом SDD. Проведен анализ влияния функционала на результаты оптимизационных расчетов атомной структуры. Предложена оптимальная стратегия компьютерного эксперимента по моделированию пространственной структуры кластеров на основе олова, подтвержденная сопоставлением с известными экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** атомные кластеры, теория функционала плотности, электронный спектр, правило Уэйда–Мингоса

DOI: 10.31857/S0002337X22120053

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема поиска новых функциональных материалов – одна из наиболее актуальных в последние десятилетия. Для качественного перехода к новым технологиям в различных сферах производства уже недостаточно традиционных материалов, необходимы радикально новые решения. Одним из наиболее динамично развивающихся направлений является поиск наноструктурированных материалов [1, 2]. Это материалы различной размерности, элементарными строительными блоками для которых служат атомные кластеры [2]. Поскольку свойства атомных кластеров легко варьировать, изменяя число атомов в них и/или атомный состав [3–8], то открываются широкие возможности для конструирования функциональных материалов с заданными свойствами под нужды той или иной производственной задачи.

Наноматериалы на основе олова рассматриваются как перспективные новые материалы. Например, наноклеточные кристаллы на основе олова обладают уникальными термоэлектрическими свойствами [9], одномерные наноструктуры на основе олова (наностержни, нанопроволоки) могут быть использованы для разработки газовых высокочув-

ствительных сенсоров [10], наночастицы олова используются для конструирования новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [11]. Очевидно, что работы по синтезу таких материалов невозможны без достоверной информации о структуре и свойствах элементарных блоков, из которых эти материалы конструируются – атомных кластеров.

Экспериментальное исследование пространственной структуры и свойств атомных кластеров в настоящее время технически затруднительно, поэтому особое значение приобретает компьютерный эксперимент. Наиболее эффективным методом в таких экспериментах является теория функционала плотности (DFT), однако существует проблема – часто встречающаяся зависимость результатов расчетов от используемого DFT-функционала [12]. Поэтому важна возможность сравнить результаты расчета с соответствующими экспериментальными данными.

Для достоверного определения пространственной структуры можно комбинировать компьютерный DFT-эксперимент с методом фотоэлектронной спектроскопии [4, 5]. Известно достаточное количество работ, в которых представлены

фотоэлектронные спектры различных кластеров, в т.ч. кластеров олова [13]. Сопоставление рассчитанного электронного спектра каждого из наиболее стабильных изомеров кластера с его фотоэлектронным спектром позволяет определить, какие именно структуры были детектированы экспериментально, поскольку профиль электронного спектра значительно зависит от особенностей атомной структуры кластера.

В данной работе представлены результаты оптимизационных расчетов атомной структуры некоторых кластеров ряда  $\text{HfSn}_n^-$ , а именно, с  $n = 15-17$ . Для этих кластеров известны данные по исследованию электронного спектра методом фотоэлектронной спектроскопии [13], что позволяет сопоставить результаты компьютерного эксперимента и эксперимента прикладного, тем самым оценив адекватность расчетов. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием трех функционалов: B3LYP [14, 15], B3PW91 [16] и PBE [17, 18] в комбинации с базисом SDD [19, 20]. Это дало возможность проанализировать влияние выбора DFT-функционала на результаты оптимизационных расчетов атомной структуры, а сопоставление рассчитанных данных с известными экспериментальными [13] позволило предложить оптимальную стратегию компьютерного эксперимента по моделированию пространственной структуры кластеров на основе олова.

## МЕТОД РАСЧЕТА

Для каждой оптимизированной структуры получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Теоретические спектры получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.15 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Совмещение рассчитанных и экспериментальных спектров по энергетической шкале проводилось по положению верхней заполненной орбитали.

Средняя энергия связи  $E_b$  вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\text{Sn}) + E^-(\text{Hf}) - E(\text{HfSn}_n^-)}{n+1},$$

где  $E(\text{Sn})$  и  $E^-(\text{Hf})$  – полные энергии свободного атома олова и аниона гафния соответственно,  $E(\text{HfSn}_n^-)$  – полная энергия кластера,  $n$  – число атомов олова в кластере.

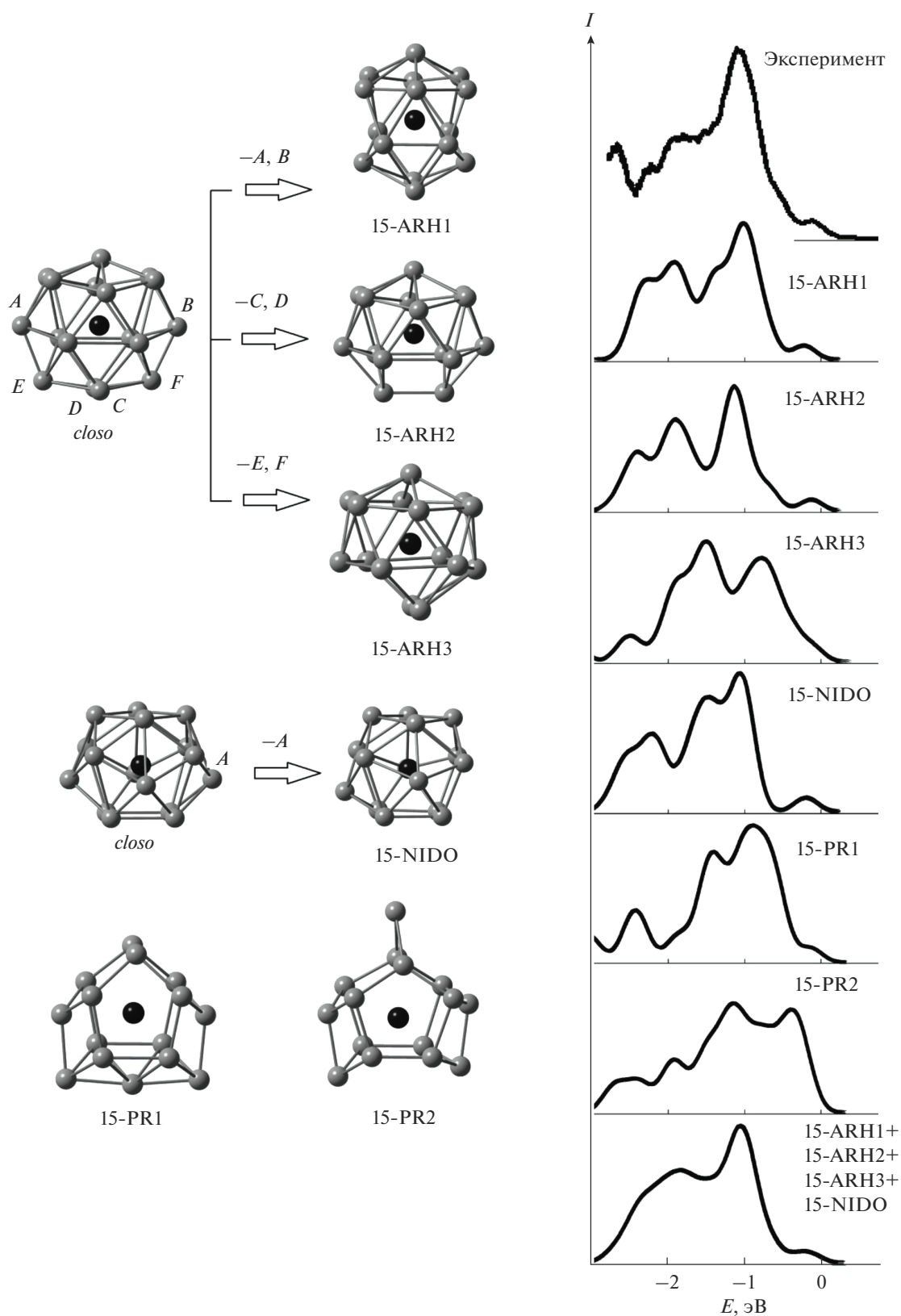
Для расчетов использовался программный комплекс Gaussian09 [21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для кластеров  $\text{HfSn}_{15}^-$  получены шесть стабильных изомеров (рис. 1). Изомеры 15-ARH1, 15-ARH2 и 15-ARH3 можно рассматривать как *arachno*-многогранники Уэйда–Мингоса [22, 23], которые получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранника с семнадцатью вершинами (см. рис. 1). Изомер 15-NIDO представляет собой *nido*-многогранник, он получается удалением одной вершины из *closo*-многогранника с шестнадцатью вершинами. Все эти изомеры можно отнести к дельтаэдрическим структурам, поскольку они представляют собой многогранники с преимущественно треугольными гранями. Атомы олова в этих структурах образуют по четыре или пять связей Sn–Sn. Еще два изомера кластера  $\text{HfSn}_{15}^-$  имеют призматическую структуру, которая может быть описана как сильно искаженная шестиугольная призма с атомом гафния внутри и с тремя дополнительными атомами олова. В изомере 15-PR1 два дополнительных атома олова формируют связи с одним основанием призмы, а один – с противоположным. В изомере 15-PR2 все три дополнительных атома расположены над одним основанием призмы. Большинство атомов олова в этих структурах формируют по три связи Sn–Sn, поэтому их можно отнести к трехсвязным структурам.

По результатам всех трех расчетов наиболее стабильными изомерами являются изомеры с дельтаэдрической структурой. Средние энергии связи в них близки по результатам B3PW91- и PBE-расчетов (см. табл. 1). Призматические изомеры, согласно этим расчетам, являются заметно менее стабильными, и можно предположить, что они не были детектированы экспериментально. По результатам B3LYP-расчета изомер 15-NIDO является основным, а изомеры 15-ARH1, 15-ARH2 и 15-ARH3 имеют несколько меньшие средние энергии связи. Энергия связи в изомере 15-PR1 при этом сопоставима с энергией связи в *arachno*-изомерах. Если на основании B3LYP-расчета делать вывод о том, какие структуры могут быть получены экспериментально, то нельзя исключить наблюдение наряду с дельтаэдрическими и призматического изомера 15-PR1.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров каждого изомера кластера с фотоэлектронным спектром [13] показывает, что рассчитанные спектры каждой из дельтаэдрических структур хорошо согласуются с экспериментальным, а профиль их суммарного спектра практически идеально совпадает с профилем фотоэлектронного



**Рис. 1.** Атомные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера  $\text{HfSn}_{15}^-$ , сопоставление их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными [13]; черным цветом показан атом гафния, серым — атомы олова (связи Hf–Sn не показаны для упрощения рисунка).

**Таблица 1.** Разности средних энергий связи между основным и остальными изомерами по результатам расчетов с различными функционалами

Кластер	Изомер	$\Delta E_{cb}$ , эВ/атом		
		B3LYP	B3PW91	PBE
HfSn <sub>15</sub> <sup>-</sup>	ARH1	0.0096	0.0043	0.0027
	ARH2	0.0088	0.0006	<b>0.0000</b>
	ARH3	0.0109	0.0052	0.0025
	NIDO	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	0.0031
	PR1	0.0114	0.0206	0.0294
	PR2	0.0511	0.0800	0.0971
HfSn <sub>16</sub> <sup>-</sup>	NIDO	0.0086	0.0172	0.0173
	ARH	0.0078	0.0209	0.0290
	FK	0.0003	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>
	PR1	<b>0.0000</b>	0.0264	0.0447
	PR2	0.0097	0.0255	0.0314
HfSn <sub>17</sub> <sup>-</sup>	ARH	0.0244	0.0028	<b>0.0000</b>
	NIDO1	0.0320	0.0041	0.0032
	NIDO2	0.0229	0.0001	0.0034
	PR	<b>0.0000</b>	<b>0.0000</b>	0.0173

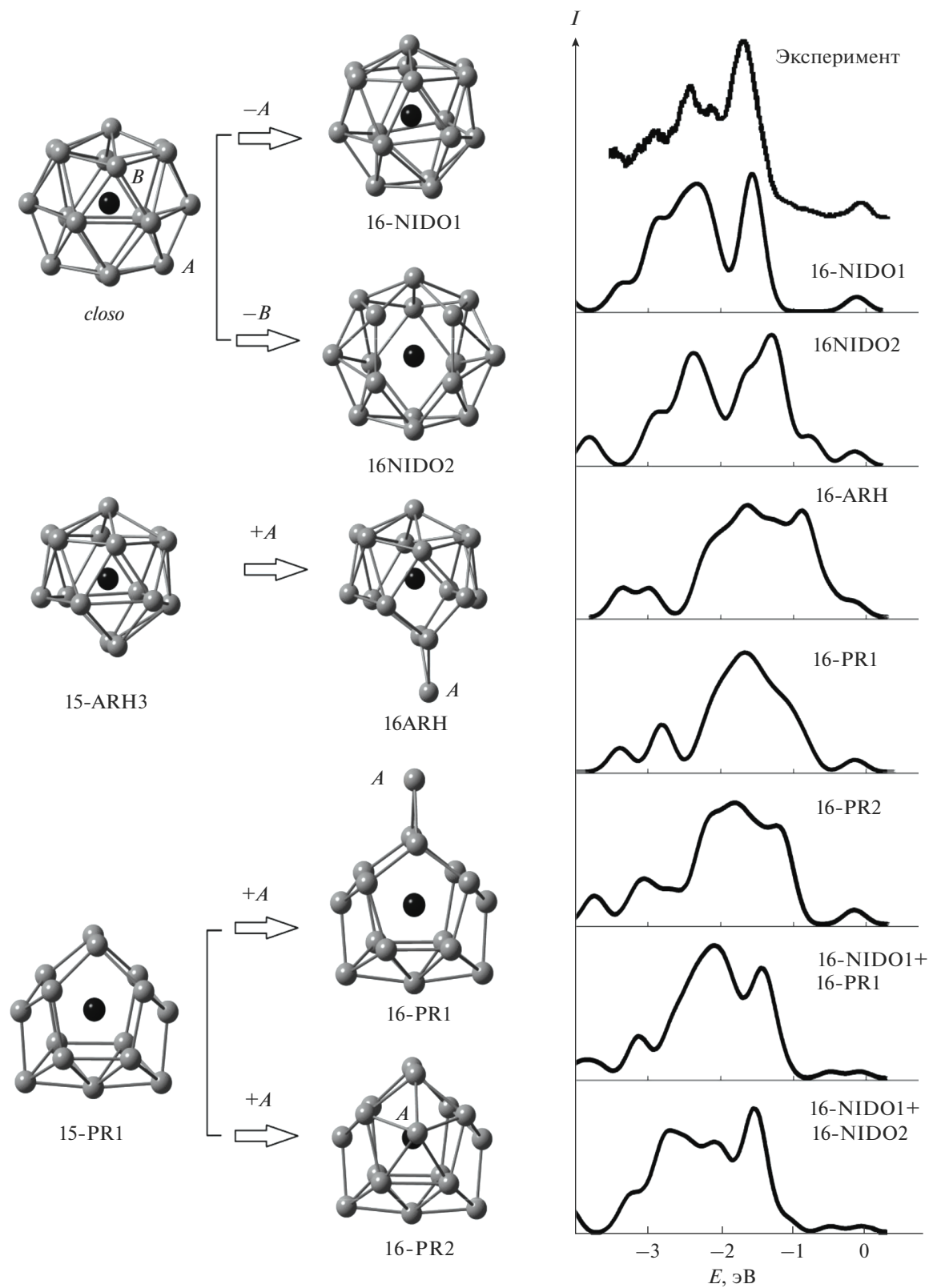
спектра (рис. 1). Такое совпадение позволяет утверждать, что фотоэлектронный спектр [13] был получен в результате детектирования в эксперименте именно нескольких типов дельтаэдрических изомеров кластера HfSn<sub>15</sub><sup>-</sup>. Рассчитанный спектр призматического изомера 15-PR1 также неплохо согласуется с экспериментальным, поэтому нельзя исключить, что такие структуры также могут быть синтезированы.

Стабильные изомеры кластера HfSn<sub>16</sub><sup>-</sup> показаны на рис. 2. Два из них являются эндоэдральными: 16-NIDO1 и 16-NIDO2. Эти изомеры являются *nido*-многогранниками, которые получаются после удаления одной вершины из *closo*-многогранника с семнадцатью вершинами. Изомер 16-NIDO1 тоже можно описать как искаженный многогранник Франка–Каспера с атомом гафния в центре. Еще три изомера кластера HfSn<sub>16</sub><sup>-</sup> (16-PR1, 16-PR2 и 16-ARH) можно назвать квазиэндоэдральными – они представляют собой эндоструктуру из пятнадцати атомов олова с дополнительным атомом Sn, связь которого с атомом гафния существенно слабее, чем у остальных. Призматические изомеры 16-PR1 и 16-PR2 получают добавлением дополнительного атома олова к структуре, аналогичной кластеру 15-PR1. В изомере 16-PR1 дополнительный атом олова формирует две связи Sn–Sn с вершинными атомами, а в изомере

16-PR2 – пять связей с атомами передней (относительно рис. 2) грани. Изомер 16-ARH представляет собой структуру, аналогичную структуре 15-ARH3, с дополнительным атомом олова.

Согласно расчету с использованием B3LYP-функционала, наибольшая средняя энергия связи соответствует изомерам 16-PR1 и 16-NIDO1. В B3PW91- и PBE-расчетах 16-NIDO1 является основным изомером с небольшим энергетическим отрывом от изомера 16-NIDO2 и со значительным – от остальных. Сопоставление рассчитанного электронного спектра изомера 16-NIDO1 с фотоэлектронным [13] показывает их практически полное совпадение. Хорошо согласуется с экспериментальным также спектр изомера 16-NIDO2. Небольшие отличия профиля этого спектра от профиля фотоэлектронного спектра наблюдаются только у потолка валентной полосы. Учитывая, что по результатам всех трех расчетов разница в энергиях связи этого изомера и основных невелика, а в B3PW91- и PBE-расчетах это второй по стабильности изомер, можно предположить, что могут быть синтезированы и 16-NIDO1, и 16-NIDO2 изомеры. Их суммарный спектр также показан на рис. 2, где видно, что он хорошо согласуется с экспериментальным.

Рассчитанные спектры остальных изомеров значительно хуже согласуются с экспериментальным. На рис. 2 показан также суммарный спектр



**Рис. 2.** Атомные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера  $\text{HfSn}_{16}^-$ , сопоставление их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными [13]; черным цветом показан атом гафния, серым – атомы олова (связи Hf–Sn не показаны для упрощения рисунка).

изомеров 16-PR1 и 16-NIDO1, каждый из которых, согласно результатам V3LYP-расчета, равновероятно мог быть детектирован экспериментально. Как видно из рис. 2, суммарный спектр этих изомеров плохо согласуется с экспериментальным. Отличия касаются и энергетического положения особенностей, и их относительных интенсивностей. Поэтому можно заключить, что наблюдение в эксперименте изомера 16-PR1 наряду с изомером 16-NIDO1 все же маловероятно и результаты V3LYP-расчета содержат существенные неточности.

Для кластера  $\text{HfSn}_{17}^-$  получены четыре стабильных изомера (рис. 3). Один из них – изомер 17-NIDO1 – является эндоэдральным. Этот изомер имеет структуру *nido*-многогранника, который представляет собой *closo*-многогранник с восемнадцатью вершинами, из которого одна вершина удалена. Остальные изомеры (17-PR, 17-NIDO2, 17-ARH) являются квазиэндоэдральными и представляют собой эндоэдральные структуры из пятнадцати атомов олова, формирующих связи Hf–Sn, с двумя дополнительными атомами, для которых расстояние Hf–Sn существенно больше. Изомер 17-PR построен аналогично изомеру 16-PR и имеет в основе своей структуры призматический кластер 15-PR1. Изомеры 17-NIDO2 и 17-ARH получены добавлением двух дополнительных атомов олова к структурам, идентичным кластерам 15-NIDO1 и 15-ARH1 соответственно.

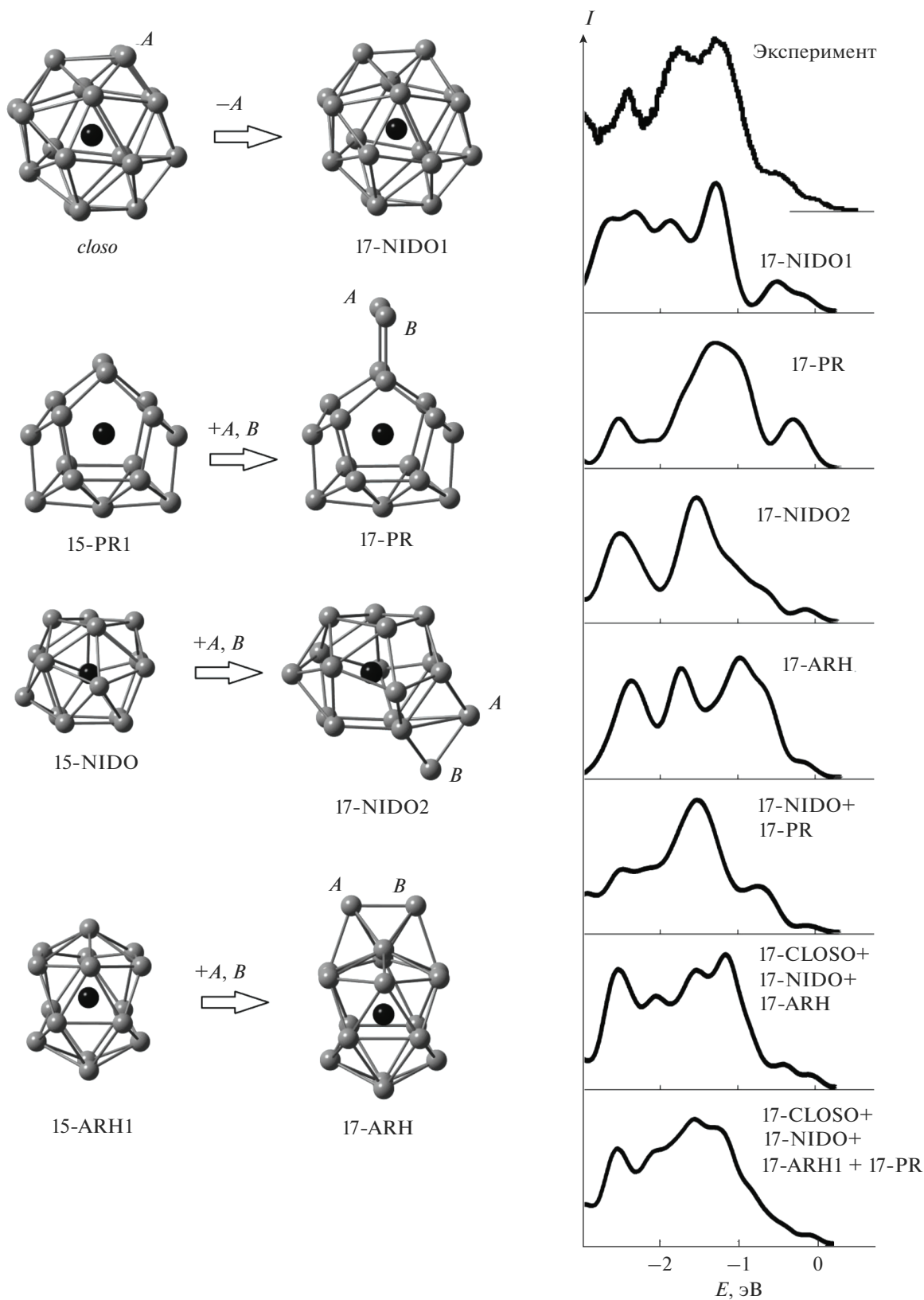
По результатам V3LYP-расчета основным изомером кластера  $\text{HfSn}_{17}^-$  является призматический изомер 17-PR, причем средняя энергия связи в нем существенно больше, чем в остальных. В расчете с использованием V3PW91-функционала изомеры 17-PR и 17-NIDO2 имеют практически равные средние энергии связи и оба могут считаться основными и равновероятно детектируемыми экспериментально. Средние энергии связи для кластеров 17-ARH и 17-NIDO1 лишь немного меньше, чем в основных, поэтому по результатам этого расчета можно предположить, что их наблюдение в эксперименте также возможно. В PBE-расчете средние энергии связи во всех рассматриваемых изомерах, кроме призматического 17-PR, примерно равны, поэтому, основываясь на этом расчете, можно заключить, что все эти структуры экспериментально равновероятны.

Наилучшее соответствие профилей рассчитанного и экспериментального спектров у изомеров 17-NIDO1 и 17-NIDO2 (рис. 3). Рассчитанный электронный спектр призматического изомера 17-PR, который является основным по результатам V3LYP-расчета, имеет общие особенности с фотоэлектронным [13], однако отличия также значительны. Это не позволяет подтвердить возни-

кающее на основе V3LYP-расчета предположение, что призматический изомер является единственным, детектируемым экспериментально. Наилучшее согласие с экспериментом показывают суммарные спектры нескольких изомеров: 17-NIDO1, 17-NIDO2 и 17-ARH, что соответствует результатам PBE-расчета, или всех четырех изомеров, что соответствует результатам V3PW91-расчета. Таким образом, исключать экспериментальное наблюдение призматической структуры нельзя, однако определено она не является единственно возможной.

Количество валентных электронов в анионных кластерах  $\text{HfSn}_n^-$  не удовлетворяет ни одному из правил Уэйда–Мингоса в  $4n$ -модификации [22], однако находится ровно между значениями  $4n + 4$  и  $4n + 6$ . Оказалось, что при формировании стабильных изомеров кластеров  $\text{HfSn}_n^-$  работают оба эти правила: часть основных изомеров имеет структуру *arachno*-многогранников, что характерно для систем с  $4n + 6$  валентными электронами, а часть – структуру *nido*-многогранников, как системы с числом валентных электронов  $4n + 4$ . При  $n \geq 15$  происходит постепенный переход от эндоэдральных структур к квазиэндоэдральным, и для кластеров  $\text{HfSn}_{16}^-$  и  $\text{HfSn}_{17}^-$  наряду с замкнутыми структурами могут быть синтезированы квазиэндоэдральные структуры. При этом в основе этих квазизамкнутых структур – многогранники, подобные изомерам кластера  $\text{HfSn}_{15}^-$ , к которым добавляются дополнительные атомы олова. Таким образом, в этих структурах атом гафния инкапсулирован внутри многогранника из пятнадцати атомов олова, а один или два дополнительных атома Sn расположены на существенно большем расстоянии от него, и для них связь Hf–Sn значительно ослаблена.

Результаты оптимизационных расчетов атомной структуры кластеров  $\text{HfSn}_n^-$  значительно зависят от используемого функционала. Наилучшее согласие с экспериментальными данными показывают результаты, полученные с использованием функционала V3PW91. Оптимизация пространственной структуры с применением V3LYP-функционала может приводить к завышению относительной энергии связи трехсвязных структур по сравнению с дельтаэдрическими. Использование PBE-функционала для оптимизационных расчетов, напротив, может приводить к завышению средних энергий связи в дельтаэдрических структурах относительно трехсвязных. Чтобы исключить эти ошибки, наиболее эффективной стратегией поиска основных изомеров кластеров является использование всех трех функционалов, а



**Рис. 3.** Атомные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера  $\text{HfSn}_{17}^-$ , сопоставление их рассчитанных электронных спектров с экспериментальными [13]: черным цветом показан атом гафния, серым — атомы олова (связи Hf–Sn не показаны для упрощения рисунка).



интерпретация результатов должна проводиться с учетом их особенностей, описанных выше.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование наиболее стабильных изомеров кластеров  $\text{HfSn}_n^-$  ( $n = 15-17$ ) может быть описано в рамках  $4n$ -модификации правила Уэйда—Мингоса: часть основных изомеров имеет структуру *arachno*-многогранников, что характерно для систем с  $4n + 6$  валентными электронами, а часть — структуру *nido*-многогранников, как системы с числом валентных электронов  $4n + 4$ . Эндокластеры со структурой *arachno*- или *nido*-многогранников могут служить основой для формирования более крупных кластеров.

Сравнение результатов, полученных в расчетах с различными функционалами, показывает, что наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при использовании функционала ВЗРW91. Применение РВЕ-функционала может приводить к завышению средних энергий связи в дельтаэдрических структурах относительно трехсвязных, а применение функционала ВЗLYP, наоборот, к их занижению.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-53-12042. Исследование в части расчетов плотностей состояний кластеров и интерпретации фотоэлектронных спектров выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

Для представленных расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu C., Yang G., Li H., Du D., Lin Y. Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 230–249. <https://doi.org/10.1021/ac5039863>
2. Jena P., Sun Q. Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 11. P. 5755–5870. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00524>
3. Shi S.-P., Zhao X.-F., Liu X.-Y., Lei D., Yan M., Jiang G. Structural and Electronic Properties in Titanium-Doped Stannum Clusters: Comparison with Their Anions and Cations // *J. Clust. Sci.* 2018. V. 29. P. 909–919. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1384-4>
4. Борщ Н.А., Курганский С.И. Атомная структура и электронные свойства анионных германий-циркониевых кластеров // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 1. С. 3–10. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18010013>
5. Borshch N., Kurganskii S. Geometric Structure, Electron-energy Spectrum, and Growth of Anionic Scandium-Silicon Clusters  $\text{ScSi}_n^-$  ( $n = 6-20$ ) // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 12. P. 124302-1–124302-8. <https://doi.org/10.1063/1.4896528>
6. Dai W.-S., Yang B., Yan S.-T., Xu H.-G., Xu X.-L., Zheng W.-J. Structural and Electronic Properties of  $\text{LaSi}_n^{-/0}$  ( $n = 2-6$ ) Clusters: Anion Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. № 49. P. 10557–10567. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08487>
7. Liu B., Wang X., Yang J. Comparative Research of Configuration, Stability and Electronic Properties of Cationic and Neutral  $[\text{AuGe}_n]^\lambda$  and  $[\text{Ge}_{n+1}]^\lambda$  ( $n = 1-13$ ,  $\lambda = 0, +1$ ) Nanoalloy Clusters // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 26. P. 101989-1–101989-10. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101989>
8. Zhang Y., Yang J., Cheng L. Probing Structure, Thermochemistry, Electron Affinity and Magnetic Moment of Erbium-Doped Silicon Clusters  $\text{ErSi}_n$  ( $n = 3-10$ ) and Their Anions with Density Functional Theory // *J. Clust. Sci.* 2018. V. 29. P. 301–311. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3566-7>
9. Md. Hasan N., Wahid H., Nayan N., Mohamed Ali M.S. Inorganic Thermoelectric Materials: A Review // *Int. J. Energy Res.* 2020. V. 44. № 8. P. 6170–6222. <https://doi.org/10.1002/er.5313>
10. Abdulsattar M.A., Abed H.H., Jabbar R.H., Almaroof N.M. Effect of Formaldehyde Properties on  $\text{SnO}_2$  Clusters Gas Sensitivity: A DFT Study // *J. Mol. Graph.* 2021. V. 102. P. 107791-1–107791-7. <https://doi.org/10.1016/j.jmngm.2020.107791>
11. Wang M., Zhang X., He X., Zhu B., Tang H., Wang C. In-situ Grown Flower-Like  $\text{C@SnO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  Nanosheet Clusters on Cu Foam as High Performance Anode for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 856. P. 158202-1–158202-10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158202>
12. Борщ Н.А., Курганский С.И. Влияние переходных металлов IIIВ-группы на формирование замкнутых германиевых кластеров: компьютерный эксперимент в рамках теории функционала плотности // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019. Т. 21. № 2. С. 182–190. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/756>
13. Atobe J., Koyasu K., Furuse S., Nakajima A. Anion Photoelectron Spectroscopy of Germanium and Tin Clusters Containing a Transition- or Lanthanide-Metal atom;  $\text{MGe}_n^-$  ( $n = 8-20$ ) and  $\text{MSn}_n^-$  ( $n = 15-17$ ) ( $M = \text{Sc-V, Y-Nb, and Lu-Ta}$ ) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 9403–9410. <https://doi.org/10.1039/C2CP23247B>
14. Becke A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. P. 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>

16. *Becke A.D.* Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648–5652.  
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
17. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 1396(E).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>
19. *Andrae D., Häußermann U., Dolg M., Stoll H., Preuß H.* Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the 2nd and 3rd Row Transition-Elements // *Theor. Chem. Acc.* 1990. V. 77. P. 123–141.  
<https://doi.org/10.1007/BF01114537>
20. *McLean A.D., Chandler G.S.* Contracted Gaussian-Basis Sets for Molecular Calculations. 1. 2nd Row Atoms,  $Z = 11-18$  // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 5639–5648.  
<https://doi.org/10.1063/1.438980>
21. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
22. *Wade K.* The Structural Significance of the Number of Skeletal Bonding Electron-Pairs in Carboranes, the Higher Boranes and Borane Anions, and Various Transition-Metal Carbonyl Cluster Compounds // *J. Chem. Soc. D.* 1971. P. 792–793.  
<https://doi.org/10.1039/C29710000792>
23. *Mingos D.A.* A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements // *Nature Phys. Sci.* 1972. V. 236. P. 99–102.  
<https://doi.org/10.1038/physci236099a0>

УДК 544.032661.847.2

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧНОГО АГЕНТА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

© 2022 г. А. В. Сивцева<sup>1</sup>\*, Н. Б. Кондрашова<sup>1</sup>, А. С. Аверкина<sup>1</sup>, В. А. Вальцифер<sup>1</sup>, Д. Стопар<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013 Россия

<sup>2</sup>Университет Любляны, Ямникарьева ул., 101, Любляна, 1000 Словения

\*e-mail: nasthasivtseva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Исследовано влияние природы щелочного агента ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) на удельную поверхность, размер и форму частиц оксида цинка, полученного методом осаждения нитрата цинка в водной и полимерных средах с последующей термодеструкцией осадков. Установлено, что процесс осаждения с использованием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaOH}$  в среде полиакриламидов способствует формированию крупных частиц в форме шестигранников, причем более крупных (до 1500 нм) в случае применения  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Показано, что самую высокую удельную поверхность (до 98 м<sup>2</sup>/г) и малый размер частиц (~20 нм) имеет образец, полученный методом термического разложения продуктов взаимодействия нитрата цинка с карбонатом аммония.

**Ключевые слова:** оксид цинка, текстурно-структурные свойства, осаждение, полиакриламид

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120132

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что оксид цинка является многофункциональным соединением. Благодаря своим электрическим, оптическим, каталитическим и фотокаталитическим свойствам, а также низкой токсичности он находит применение в различных областях, в т.ч. в медицине и биотехнологии [1–7], и может использоваться в качестве антибактериального агента. При этом оксид цинка проявляет значительную антимикробную активность, когда размер частиц уменьшается до нанометрового диапазона [8]. Считается, что антибактериальная активность наночастиц (НЧ) ZnO обусловлена образованием активных форм кислорода и высвобождением ионов  $\text{Zn}^{2+}$  [9, 10].

Размер и морфология НЧ ZnO влияют на их свойства. Данные параметры можно контролировать, изменяя условия синтеза (время реакции, температуру, pH и др.) [11, 12]. В настоящее время НЧ различных размеров и форм оксида цинка могут быть получены физическими и химическими методами, среди которых наиболее распространены являются: золь–гель-синтез [13–15], гидротермальный [16, 17], микроэмульсионный

[18] способы, а также осаждение из растворов [19–21].

Целью данной работы является исследование влияния природы осадителя и состава реакционной среды в процессе получения оксида цинка на его текстурно-структурные свойства: удельную поверхность, размер и форму частиц, а также на процессы растворимости и ионообразования в водных средах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез оксида цинка осуществляли путем осаждения гидратированных соединений цинка с их последующей термодеструкцией. В качестве цинкокислородного прекурсора использовали 6-водный нитрат цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , “ч.”, АО “Вектон”), выбранный в связи с его хорошей растворимостью и низкой температурой разложения. В качестве осадителей применяли: гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ , “ч.д.а.”, АО “ЭКОС–1”), раствор аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , “ч.д.а.”, ООО “Сигма Тек”), карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , АО “Вектон”) и карбонат аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , “ч.”, АО “Вектон”).

С целью дальнейшего создания бактерицидных пленок и гелей в работе также рассматривали способ получения ZnO непосредственно в полимерной среде, для чего использовали растворы анионогенного и катионогенного полиакриламидов (ПАА) марок “Праестол 2530” и “Праестол 857 BS” соответственно (ЗАО “Соленис Технолоджис МСП”).

Синтез оксида цинка осуществляли следующими способами:

1) термическим разложением продуктов взаимодействия нитрата цинка с  $\text{NH}_4\text{OH}$  и с  $\text{NaOH}$  (метод 1, образцы 1.1 и 1.2);

2) термическим разложением продуктов взаимодействия нитрата цинка с  $\text{NH}_4\text{OH}$  и с  $\text{NaOH}$  в среде анионного (метод 2, образцы 2.1, 2.2) и катионного ПАА (метод 2, образцы 2.3, 2.4);

3) термическим разложением продуктов взаимодействия нитрата цинка с  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (метод 3, образцы 3.1 и 3.2).

Мольные соотношения нитрата цинка и осадителей  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  при получении ZnO методами 1 и 2 составляли  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-] = 1/2$ . Мольные соотношения нитрата цинка и осадителей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при получении ZnO методом 3 соответствовали пропорции  $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}] = 1/1$ . Мольные соотношения соли цинка и воды во всех случаях составляли  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Zn}^{2+}] = 100$ . При получении ZnO методом 2 использовали 0.4%-ные растворы ПАА.

Синтез оксида цинка методами 1 и 3 проводили по следующей схеме: в водный раствор нитрата цинка 0.5 М добавляли в зависимости от метода синтеза предварительно растворенные в воде осадители:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  либо  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Синтез образцов оксида цинка методом 2 осуществляли аналогично методам 1 и 3, но рассчитанное количество нитрата цинка добавляли в заранее приготовленные растворы ПАА. Реакционную смесь во всех случаях перемешивали при температуре  $25^\circ\text{C}$  в течение 1 ч на магнитной мешалке со скоростью 600 об./мин. Осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре  $80^\circ\text{C}$ , а затем прокачивали. Температуры прокачивания образцов определены методом термогравиметрического анализа (ТГА) на анализаторе TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария) в атмосфере воздуха при скорости нагревания  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Свойства синтезированных образцов исследовали с применением различных физико-химических методов анализа.

Структура синтезированных образцов оксида цинка исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda_{\text{cp}} = 1.54 \text{ \AA}$ ) в интервале  $2\theta = 1.4^\circ\text{--}10^\circ$  и

$10^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.01^\circ\text{--}0.005^\circ$ . Идентификация осуществлялась с использованием картотеки JSPDS. Средний размер кристаллитов вычисляли по формуле Селякова–Шеррера:  $d_{\text{РФА}} = K\lambda/(\beta \cos\theta)$ , где  $K = 0.89$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  – полуширина рефлекса  $100$ , рад,  $\theta$  – дифракционный угол рефлекса.

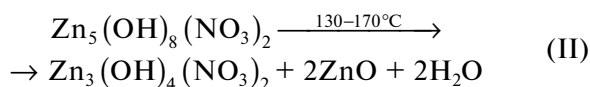
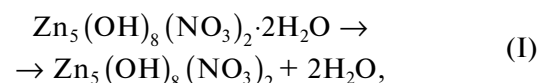
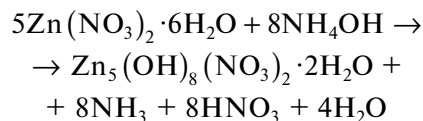
Текстурные характеристики ZnO исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) и общий объем пор ( $V_{\text{tot}}$ ) определяли методом БЭТ, распределение пор по размерам ( $d_{\text{пор}}$ ) – по изотермам десорбции, используя метод ВЖН, в интервале размеров пор  $1.7\text{--}300 \text{ нм}$ .

Морфологические особенности частиц оксида цинка – средний размер ( $d_{\text{СЭМ}}$ ) и форму – исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FEI Quanta FEG650 (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды).

Потенциальное использование полученных образцов оксида цинка при создании бактерицидных пленок и гелей оценивали по содержанию ионов цинка после выдержки ZnO в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 48 ч. Количественный анализ остаточных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  осуществляли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов термического анализа (рис. 1) видно, что при использовании в качестве осадителя раствора аммиака (образцы 1.1, 2.1, 2.3), независимо от реакционной среды (водной или растворов ПАА), полная термодеструкция продуктов осаждения и компонентов реакционной среды проходит при температуре  $\sim 450^\circ\text{C}$ . Процесс разложения осадков в этом случае является многоступенчатым и протекает в интервале температур  $120\text{--}270^\circ\text{C}$ . Скорее всего, это связано с формированием и поэтапным разложением гидратированного нитрата цинка  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [22], существование которого доказано методом РФА (рис. 2), по схеме:



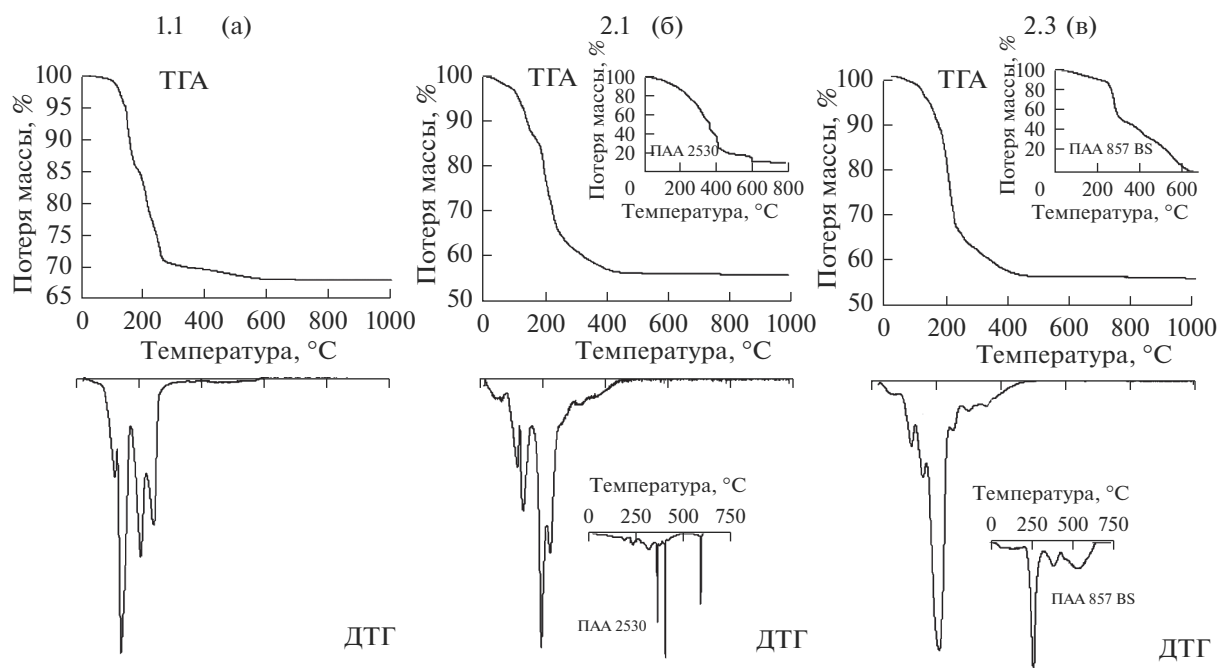
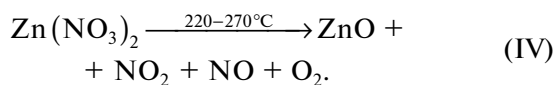
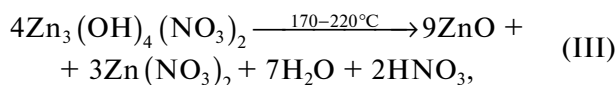


Рис. 1. Термодеструкция продуктов взаимодействия нитрата цинка с  $\text{NH}_4\text{OH}$ : а – в водной среде, б – в среде анионного ПАА, в – в среде катионного ПАА.



Размер кристаллитов в соединении  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до термодеструкции составлял 24 нм, тогда как после прокаливания в образце 1.1 ( $\text{ZnO}$ , цинкит) – 35 нм (табл. 1).

Термодеструкция образцов 2.1 и 2.3, полученных осаждением нитрата цинка раствором аммиака в среде ПАА различных марок, протекает аналогично образцу 1.1. Процессы в диапазоне температур 270–450°C в этих образцах связаны с разложением продуктов гидролиза ПАА. Стоит отметить, что полная термодеструкция в образцах 2.1 и 2.3 завершается при температуре 450°C, в то время как термолит исходных ПАА протекает в диапазоне температур 250–750°C (рис. 1б, 1в). Связано это с

Таблица 1. Текстурно-структурные свойства образцов оксида цинка

Метод получения $\text{ZnO}$	Образец	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}$ , нм	Размер частиц $d_{\text{СЭМ}}$ , нм	$d_{\text{РФА}}$ , нм
1	1.1	7.0	0.023	21.6	70–100	34.9
	1.2	4.7	0.012	17.1	200–250	46.0
2	2.1	8.6	0.001	5.6	250–1500	30.5
	2.2	6.3	0.014	10.7	100–400	38.0
	2.3	8.7	0.015	8.6	200–300	28.2
	2.4	10.9	0.028	11.9	75–200	43.5
3	3.1	97.7	0.369	13.0	20–25	17.1
	3.2	32.3	0.117	14.2	40–50	21.7

Примечание.  $V_{\text{пор}}$  – объем пор,  $d_{\text{СЭМ}}$  – размер частиц,  $d_{\text{РФА}}$  – размер кристаллитов.

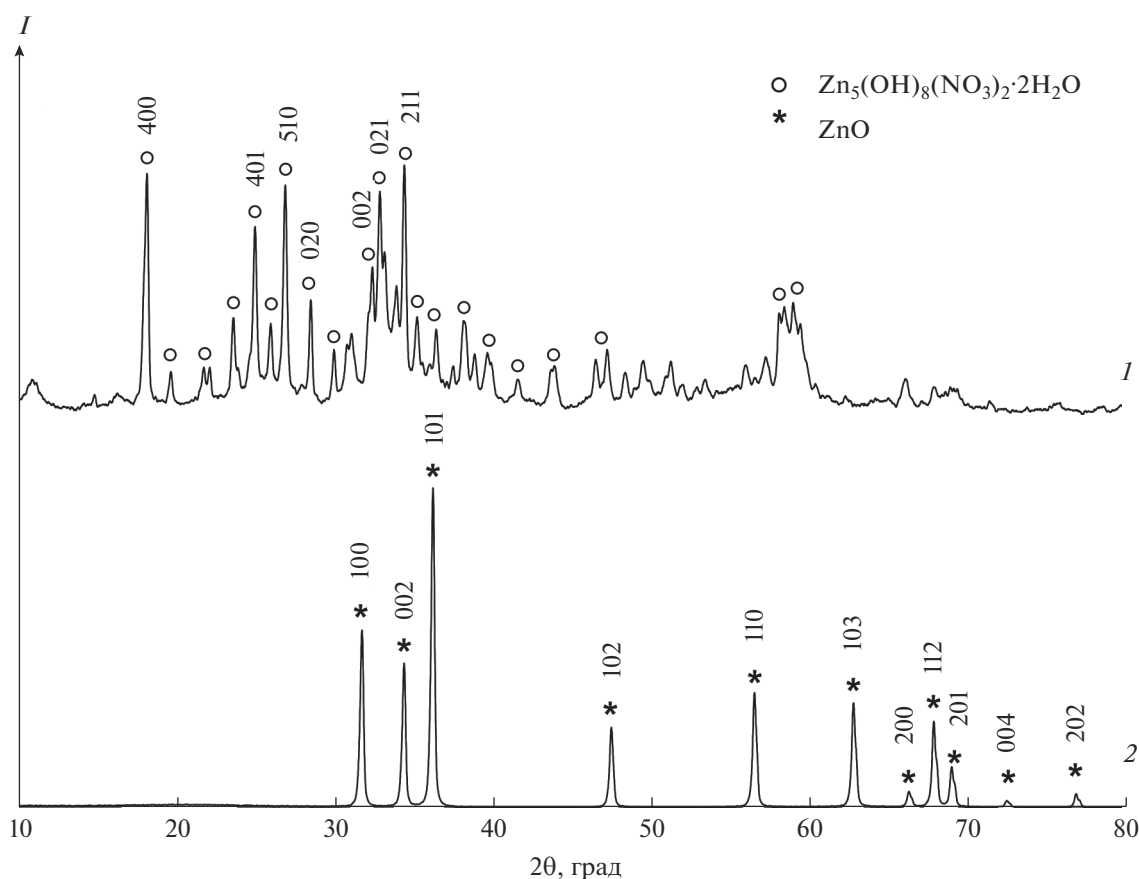
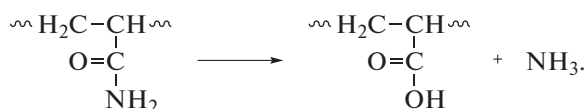


Рис. 2. Рентгенограммы образца 1.1 до (1) и после (2) термодеструкции.

тем, что ПАА легко гидролизуются в аммиачной среде, в результате чего происходит частичное превращение амидных групп в карбоксилатные:



Поэтому при прокаливании образцов 2.1 и 2.3 можно наблюдать термодеструкцию продуктов гидролиза ПАА и удаление аммиака. Прокаленные образцы 2.1 и 2.3, по данным РФА, имеют структуру цинкита с размерами кристаллитов ~30 нм (табл. 1).

Процесс осаждения нитрата цинка раствором NaOH в выбранных мольных соотношениях ( $[Zn^{2+}]/[OH^-] = 1/2$ ) несколько отличается от его взаимодействия с раствором аммиака (рис. 3). В образце 1.2, полученном в водной среде, результатом взаимодействия гексагидрата нитрата цинка и щелочи, по данным РФА, является непосредственно оксид цинка (*P63mc*) с размером кристаллитов 25.6 нм. Потеря массы при прокаливании до 1000°C в этом случае составляет всего ~8% и связана с удалением сорбированной и кристаллизационной воды, а также с терморазложением примесей гидроксонитратов цинка (рис. 3, образец 1.2).

Рентгенограммы образца 1.2 как до прокалывания, так и после него аналогичны данным РФА образца 1.1 (рис. 2) и соответствуют структуре цинкита, но размер кристаллитов в образце 1.2 после его выдержки при температуре 600°C значительно увеличивается по сравнению с первоначальным и составляет ~46 нм.

При использовании в качестве осадителя NaOH в образцах 2.2 и 2.4, получение которых осуществлялось в растворах анионного и катионного ПАА, помимо фазы оксида цинка, формируется нестабильная фаза  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (рис. 4), ступенчатое разложение которой начинается при температуре 95°C (рис. 3).

Несмотря на общую схожесть процессов, протекающих в присутствии NaOH при формировании образцов в среде как анионогенного (образец 2.2), так и катионогенного ПАА (образец 2.4), термодеструкция промежуточных соединений с образованием оксида цинка протекает при различных температурах. В случае использования анионогенного ПАА (рис. 3б) температура разложения промежуточного продукта ниже (~450°C), чем при использовании катионогенного (рис. 3в, ~750°C).

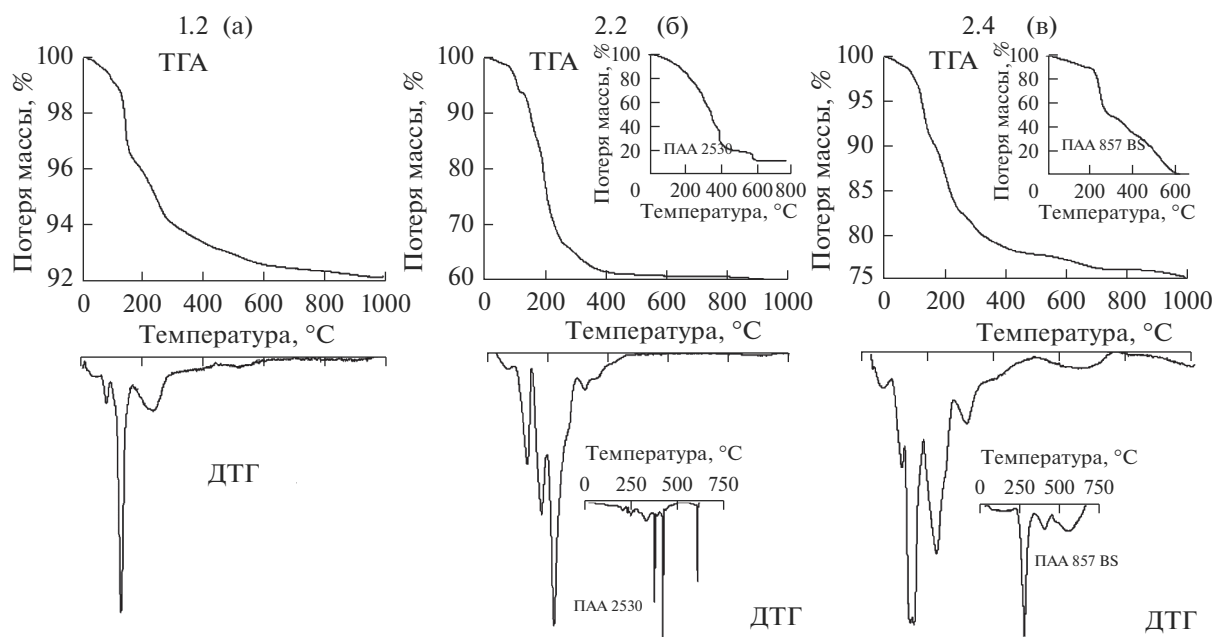


Рис. 3. Термодеструкция продуктов взаимодействия нитрата цинка с NaOH: а – в водной среде, б – в среде анионного ПАА, в – в среде катионного ПАА.

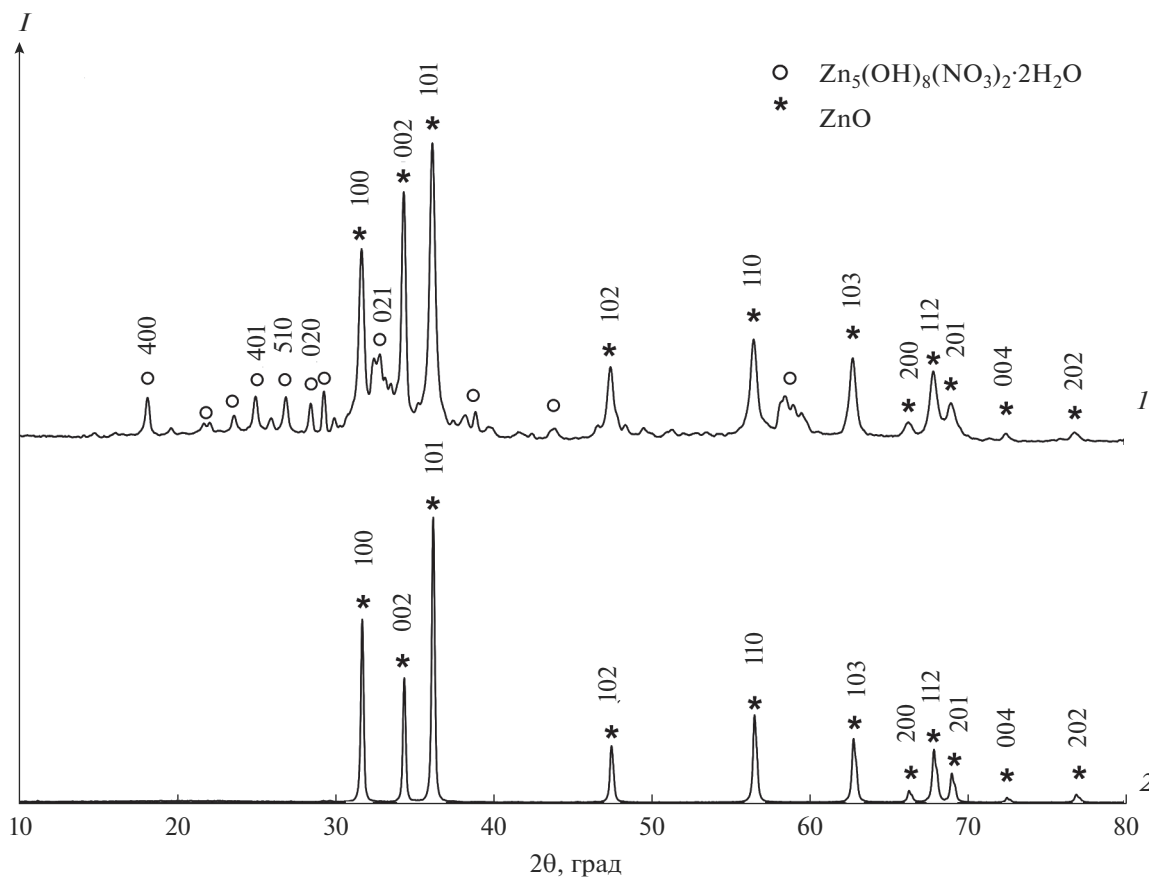


Рис. 4. Рентгенограммы образца 2.4, полученного в среде катионного ПАА, до (1) и после (2) термодеструкции.

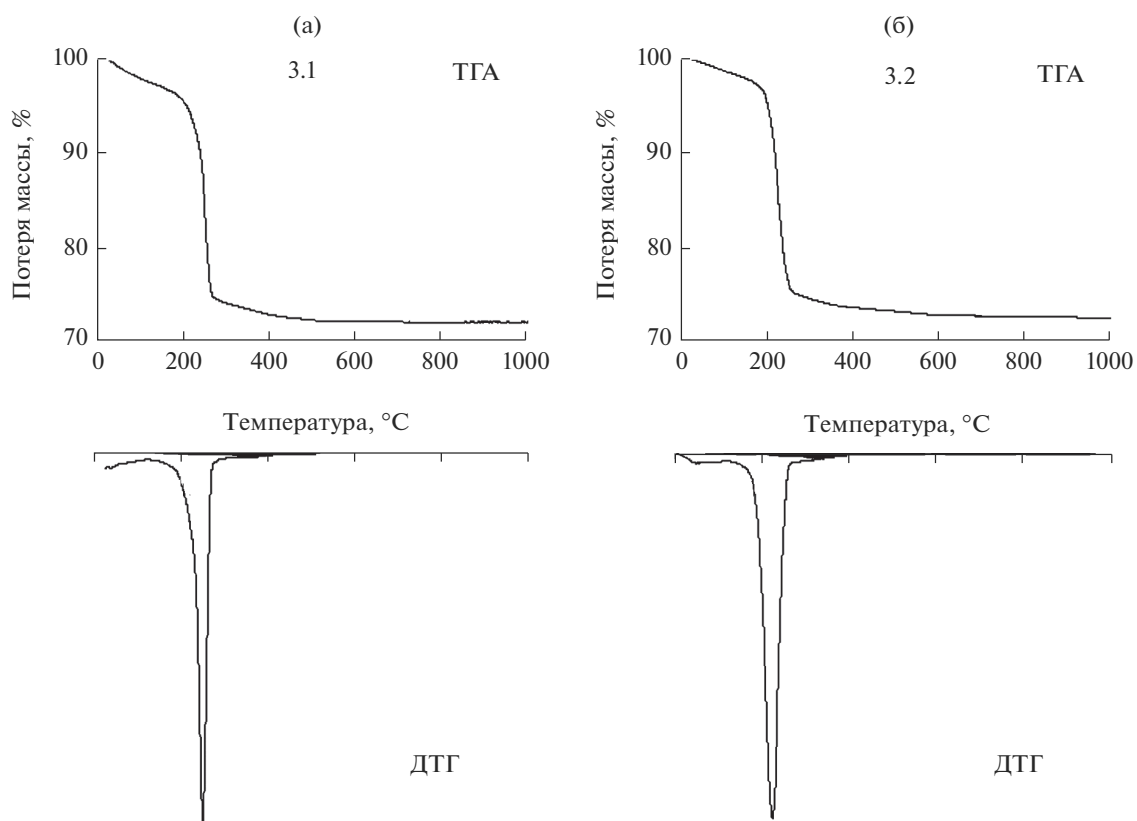


Рис. 5. Термодеструкция продуктов взаимодействия нитрата цинка с  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (а) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (б).

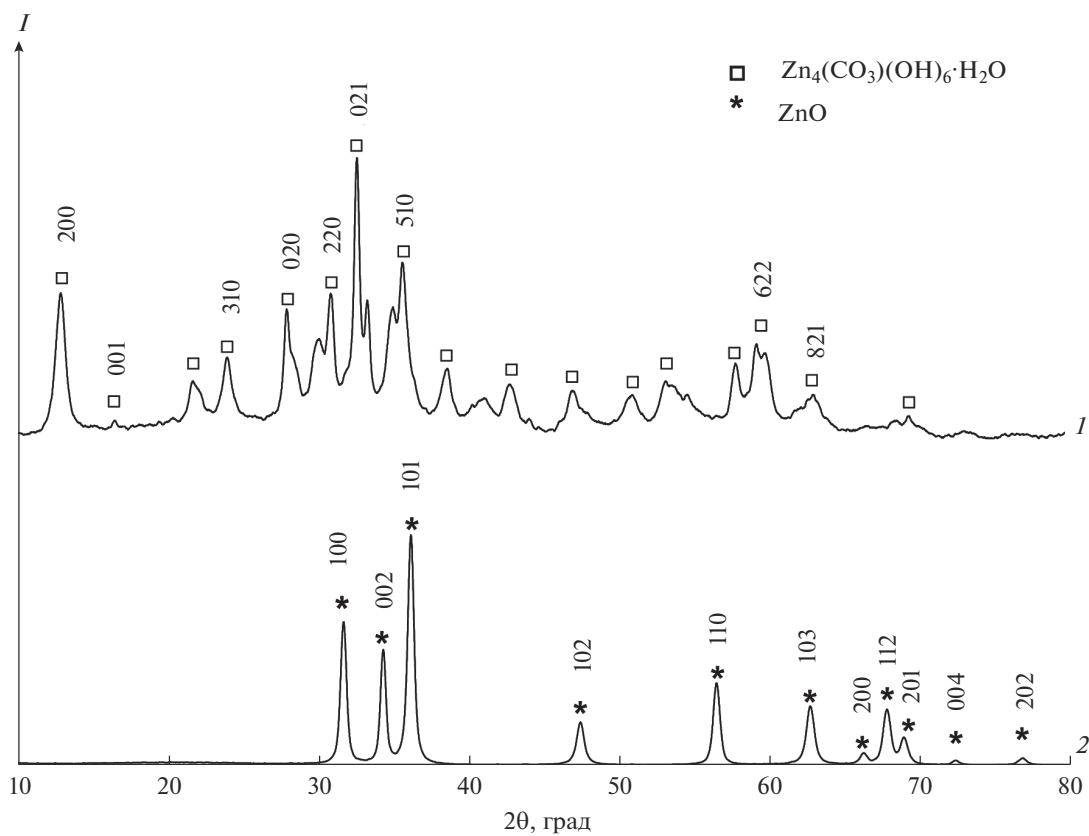


Рис. 6. Рентгенограммы образца 3.1 до (1) и после (2) термодеструкции.



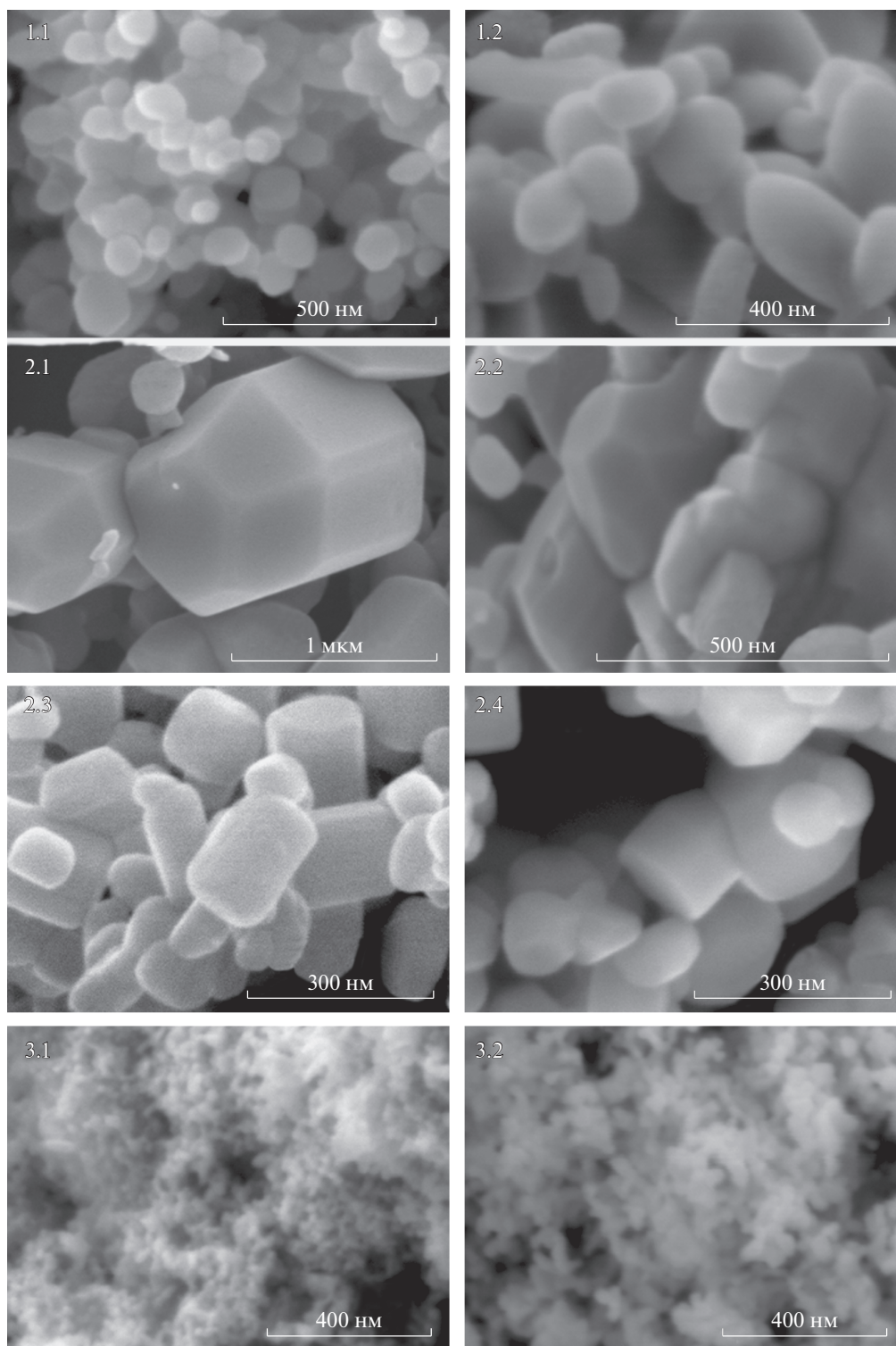
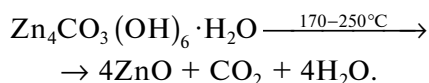


Рис. 7. СЭМ-изображения образцов оксида цинка.

Размер кристаллитов в образцах 2.2 и 2.4 – 38 и 43.5 нм (табл. 1).

При получении образцов ZnO с использованием в качестве осадителей карбонатов натрия и ам-

мония (3.1, 3.2) промежуточным соединением является гидрокарбонат цинка  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ . Термолиз этого соединения протекает одностадийно и сопровождается эндоэффектом (рис. 5):



После прокаливания при температуре  $450^\circ\text{C}$  определяется фаза цинкита. Размер кристаллитов промежуточного соединения  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при использовании в качестве осадителя карбоната аммония составляет  $\sim 20$  нм, конечного продукта (ZnO) –  $\sim 17$  нм. При использовании в качестве осадителя карбоната натрия размер кристаллитов промежуточного и конечного продуктов несколько выше  $\sim 24$  и  $22$  нм. Данные РФА представлены на рис. 6 на примере образца 3.1.

С помощью СЭМ определено, что образцы ZnO, полученные методом 1, состоят преимущественно из частиц сферической или овальной формы. При использовании в качестве осадителя  $\text{NH}_4\text{OH}$  их размер составляет  $70-100$  нм, а при осаждении с помощью NaOH –  $100-400$  нм (рис. 7, образцы 1.1 и 1.2).

Частицы оксида цинка, синтезированные в среде ПАА, имеют форму крупных многогранников (рис. 7, образцы 2.1–2.4), особенно в образце 2.1, полученном в среде анионогенного ПАА при использовании в качестве осадителя раствора аммиака. Самые крупные частицы ZnO (образец 2.1) с размерами  $\sim 250-1500$  нм имеют форму усеченных шестигранников благодаря процессу аммиачного гидролиза, в результате которого происходит увеличение вязкости растворов вследствие электростатических отталкиваний одноименных зарядов, при этом усиливаются флокулирующие и структурирующие свойства полимеров [23].

Наиболее дисперсный ZnO синтезирован методом осаждения с применением карбонатов аммония и натрия. Образцы содержат сферические частицы размером до  $50$  нм (рис. 7, образцы 3.1, 3.2), при этом образец 3.1 состоит преимущественно из частиц диаметром  $20-25$  нм, имеет удельную поверхность  $\sim 98$  м<sup>2</sup>/г и размер кристаллитов  $\sim 17$  нм (табл. 1).

Для определения влияния размера частиц ZnO на высвобождение  $\text{Zn}^{2+}$  в водной среде выбраны два образца – с наименьшим (3.1) и наибольшим (2.1) размером частиц. По результатам исследования определено, что концентрация ионов цинка в фильтрате образца 3.1 с размером частиц  $\sim 20$  нм составляет  $14.1$  мг/л, что более чем в 6 раз превышает концентрацию ионов цинка в фильтрате образца 2.1 с размером частиц  $250-1500$  нм, где концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  составила  $2.2-2.3$  мг/л.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализировано влияние природы щелочного агента –  $\text{NH}_4\text{OH}$ , NaOH,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – на текстурно-структурные свойства образцов оксида цинка, полученных методом осажде-

ния нитрата цинка в водной и полимерных средах с последующей термодеструкцией осадков.

Определено, что при использовании раствора аммиака в качестве осадителя как в водной, так и в полимерных средах продуктом осаждения нитрата цинка является гидратированный нитрат цинка  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что процесс осаждения в среде как анионогенного, так и катионогенного ПАА способствует формированию крупных частиц ZnO шестигранной формы размером до  $1500$  и  $300$  нм соответственно. Тогда как при осаждении нитрата цинка аммиаком в водной среде размер частиц после прокаливания промежуточного продукта составил не более  $100$  нм.

Определено, что при взаимодействии  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с раствором NaOH в водной среде фаза оксида цинка со структурой цинкита определяется уже непосредственно в продукте осаждения. При получении оксида цинка в среде ПАА обеих марок с использованием NaOH в продуктах осаждения наряду с фазой цинкита присутствует  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Частицы оксида цинка при получении его в растворах ПАА с использованием NaOH также имеют форму шестигранников размерами  $200-400$  нм, причем более крупных в случае применения ПАА марки “Праестол 2530”.

Показано, что наилучшие текстурные свойства – высокую удельную поверхность (до  $98$  м<sup>2</sup>/г), наименьший размер кристаллитов ( $\sim 17$  нм) и малый размер частиц ( $\sim 20$  нм) – имеет образец, полученный методом термического разложения продуктов взаимодействия нитрата цинка с карбонатом аммония. Установлено, что концентрация ионов цинка при выдержке нитрата цинка в дистиллированной воде более чем в 6 раз превышает концентрацию  $\text{Zn}^{2+}$  в фильтрате образца с наибольшим размером частиц, полученного в среде анионного ПАА с использованием раствора аммиака.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта “Разработка новых моюще-дезинфицирующих композиций/растворов, перспективных для использования в комплексе санитарных и противоэпидемических мероприятий в медицинских организациях” № С-26/542 от 18.03.2021 г.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и веществ” ПФИЦ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akshaykranth A., Jayarambabu N., Venkatappa Rao T., Rakesh Kumar R., Srinivasa Rao L. Antibacterial Activity Study of ZnO Incorporated Biodegradable Poly (lactic acid) Films for Food Packaging Applications //

- Polym. Bull. 2022.  
<https://doi.org/10.1007/s00289-022-04126-0>
2. Donga S., Chanda S. *Caesalpinia crista* Seeds Mediated Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Antibacterial, Antioxidant, and Anticancer Activities // *BioNanoScience*. 2022. V. 12. P. 451–462.  
<https://doi.org/10.1007/s12668-022-00952-8>
  3. Harini B., Rajeshkumar S., Roy A. Biomedical Application of Chitosan and Piper Longum-Assisted Nano Zinc Oxide-Based Dental Varnish // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2022. V. 194. № 3. P. 1303–1309.  
<https://doi.org/10.1007/s12010-021-03712-8>
  4. Sharma P., Urfan M., Anand R., Sangral M., Hakla H.R., Sharma S., Das R., Pal S., Bhagat M. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Eucalyptus lanceolata* Leaf Litter: Characterization, Antimicrobial and Agricultural Efficacy in Maize // *Physiol. Mol. Biol. Plants*. 2022. V. 26.  
<https://doi.org/10.1007/s12298-022-01136-0>
  5. Tabassam L., Khan M.J., Hussain S., Khattak S.A., Shah S.K., Bhatti A.S. Structural, Optical and Antimicrobial Characteristics of ZnO Green Nanoparticles // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022. V. 101. № 2. P. 401–410.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-022-05726-y>
  6. Kalaiyarasi C., Poonkothai M., Abirami S., Alaguprathana M., Marraiki N., Zaghloul N.S.S. Zinc Oxide Nanoparticles Fabrication Using *Moringa oleifera* Lam. Seed Extract – Impact on Phytotoxic, Photocatalytic, and Antimicrobial Activities // *Appl. Nanosci.* 2022.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-02113-x>
  7. Bedi P.S., Kaur A. An Overview on Uses of Zinc Oxide Nanoparticles // *World J. Pharm. Pharm. Sci.* 2015. V. 4. № 12. P. 1177–1196.
  8. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kaus N.H.M., Ann L.C., Bakhori S.K.M., Hasan H., Mohamad D. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism // *Nanomicro Lett.* 2015. V. 7. № 3. P. 219–242.  
<https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
  9. Vaishnavi A., Sasanka K., Anjali A.K. Comparative Evaluation of Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles with Antimicrobial Properties of Copper and Zinc // *Ann. Romanian Soc. Cell Biol.* 2021. V. 25. № 3. P. 5915–5928.
  10. Thati V., Roy A.S., Ambika Prasad M.V.N., Shivannavar C.T., Gaddad S.M. Nanostructured Zinc Oxide Enhances the Activity of Antibiotics Against *Staphylococcus aureus* // *J. Biosci. Technol.* 2010. V. 1. № 2. P. 64–69.
  11. Mousavi S.M., Behbudi G., Gholami A., Hashemi S.A., Nejad Z.M., Bahrani S., Chiang W.H., Wei L.C., Omidifar N. Shape-Controlled Synthesis of Zinc Nanostructures Mediating Macromolecules for Biomedical Applications // *Biomater. Res.* 2022. V. 26.  
<https://doi.org/10.1186/s40824-022-00252-y>
  12. Mahamuni P.P., Patil P.M., Dhanavade M.J., Badiger M.V., Shadija P.G., Lokhande A.C., Bohara R.A. Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles by Using Polyol Chemistry for Their Antimicrobial and Antibiofilm Activity // *Biochem. Biophys. Rep.* 2019. V. 17. P. 71–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2018.11.007>
  13. Hasnidawani J.N., Azlina H., Norita H., Bonnia N.N., Ratim S., Ali E.S. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method // *Procedia Chem.* 2016. V. 19. P. 211–216.  
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>
  14. Al Abdullah K., Awad S., Zaraket J., Salame C. Synthesis of ZnO Nanopowders by Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature // *Energy Procedia*. 2017. V. 119. P. 565–570.  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.080>
  15. Kumar A. Sol Gel Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Application as Nano-Composite Electrode Material for Supercapacitor // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1220. № 128654.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128654>
  16. Gerbreders V., Krasovska M., Sledevskis E., Gerbreders A., Mihailova I., Tamanis E., Ogurcovs A. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanostructures with Controllable Morphology Change // *CrystEngComm*. 2020. V. 22. № 8. P. 1346–1358.  
<https://doi.org/10.1039/c9ce01556f>
  17. Djurisic A.B., Chen X.Y., Leung Y.H. Recent Progress in Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials // *Recent Pat. Nanotechnol.* 2012. V. 6. № 2. P. 124–134.  
<https://doi.org/10.2174/187221012800270180>
  18. Bumajdad A., Madkour M. In situ Growth of ZnO Nanoparticles in Precursor-Insensitive Water-in-Oil Microemulsion as Soft Nanoreactors // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. V. 10. № 1. P. 1–5.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-015-0730-9>
  19. Akir S., Barras A., Coffinier Y., Bououdina M., Boukherroub R., Omrani A.D. Eco-Friendly Synthesis of ZnO Nanoparticles with Different Morphologies and Their Visible Light Photocatalytic Performance for the Degradation of Rhodamine B // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 8. P. 10259–10265.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.153>
  20. Lanje A.S., Sharma S.J., Ningthoujam R., Ahn J., Pode R. Low Temperature Dielectric Studies of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Prepared by Precipitation Method // *Adv. Powder Technol.* 2013. V. 24. № 1. P. 331–335.  
<https://doi.org/10.1016/j.apt.2012.08.005>
  21. Pudukudy M., Yaakob Z. Simple Chemical Synthesis of Novel ZnO Nanostructures: Role of Counter Ions // *Solid State Sci.* 2014. V. 30. P. 78–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.008>
  22. Biswick T., Jones W., Pacula A., Serwicka E., Podobinski J. The Role of Anhydrous Zinc Nitrate in the Thermal Decomposition of the Zinc Hydroxy Nitrates Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ZnOHNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 1171–1179.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.01.012>
  23. Peng Y., Xu A.-W., Deng B., Antonietti M., Cölfen H. Polymer-Controlled Crystallization of Zinc Oxide Hexagonal Nanorings and Disks // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 7. P. 2988–2993.  
<https://doi.org/10.1021/jp056246d>

УДК 669.293:621.762.2.242

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

© 2022 г. В. М. Орлов<sup>1</sup> \*, Е. Н. Киселев<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 06.10.2022 г.

Исследованы особенности пористой структуры порошков, полученных восстановлением  $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  парами магния в интервале 540–680°C. Снижение температуры восстановления замедляет диффузионные процессы, что позволяет предотвратить огрубление первичной структуры восстановленной частицы оксида и тем самым увеличить объем и поверхность пор диаметром менее 5 нм. Восстановлением  $Nb_2O_5$  при температуре 680°C получен порошок ниобия с удельной поверхностью 83.4 м<sup>2</sup>/г. При дальнейшем снижении температуры восстановления размеры пор уменьшаются настолько, что большинство из них полностью заполняется естественным оксидом  $Nb_2O_5$  и удельная поверхность уменьшается. При восстановлении  $Mg_4Nb_2O_9$  в этих условиях размеры пор таковы, что полученный после выщелачивания оксида магния порошок, по существу, представляет собой аморфный оксид  $Nb_2O_5$ .

**Ключевые слова:** порошок ниобия, магнетермическое восстановление, пентаоксид ниобия, ниобат магния, удельная поверхность, пористая структура

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120089

### ВВЕДЕНИЕ

Металлический ниобий благодаря ряду уникальных характеристик нашел широкое применение в ракетостроении, авиационной и космической технике, атомной энергетике, радиотехнике, электронике [1]. Основным способом получения компактного металла является восстановление пентаоксида ниобия алюминием или смесью алюминия с кальцием с последующей электронно-лучевой плавкой образовавшегося сплава ниобия с алюминием [2, 3]. Развитие способов получения ниобия в виде порошка в основном связано с возможностью создания ниобиевых конденсаторов, способных заменить в ряде применений дефицитный тантал [4–9]. Ранее для этих целей использовали порошки с осколочной формой частиц, полученные размолотом гидрированных слитков ниобия высокой чистоты [10]. Аноды конденсаторов, изготовленные из таких порошков, отличались небольшим удельным зарядом. Постоянная тенденция к миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры делает актуальной разработку способов получения порошков ниобия с удельной поверхностью, обеспечивающей увеличение заряда конденсаторов. Порошки с удельной поверхно-

стью 10–30 м<sup>2</sup>/г изготовлены путем восстановления пентахлорида ниобия водородом в плазменном реакторе [11]. Мелкодисперсный порошок ниобия с размером частиц менее 1 мкм был получен электрохимическим методом, при котором восстановление ионов ниобия происходило непосредственно в объеме расплава [12]. Значительное количество работ посвящено технологии ниобиевых порошков, пригодных для производства конденсаторов, восстановлением гептафторониобата калия ( $K_2NbF_7$ ) натрием [13–17]. В работе [13] процесс вели в расплаве, содержащем  $K_2NbF_7$  и соли разбавители (галогениды щелочных металлов). Удельная поверхность порошков, полученных при подаче натрия на поверхность расплава, содержащего  $K_2NbF_7$ , достигала 1 м<sup>2</sup>/г. Она увеличивалась до 3 м<sup>2</sup>/г, если твердый  $K_2NbF_7$  загружали на поверхность расплава натрия. В работах [14–17] исходные твердые материалы –  $K_2NbF_7$ , соли разбавители и натрий – загружали в реактор послойно. Нагрев до требуемой температуры вели в атмосфере аргона. Затем расплав выдерживали в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Были получены порошки ниобия с размерами частиц в интервале 50–200 нм. Размеры частиц увеличива-

лись с повышением температуры процесса от 720 до 820°C и с увеличением избытка натрия от 0 до 7 мас. %. Недостатком полученных порошков было загрязнение их продуктами коррозии аппаратуры.

Гораздо более перспективно для получения порошков ниобия с большой удельной поверхностью восстановление его пентаоксида  $Nb_2O_5$  кальцием и, особенно, магнием. Авторы [18–20] исследовали характеристики порошков ниобия, полученных восстановлением оксидов ниобия кальцием. Процесс вели при температуре 880–950°C в расплаве  $CaCl_2$ , в котором растворялись как исходный кальций, так и образующийся в процессе восстановления  $CaO$ . При использовании в качестве прекурсора  $Nb_2O_5$  или  $Nb(OH)_5$  полученный порошок ниобия представлял собой субмикронные частицы с кораллоподобной (coral-like) морфологией [18, 19]. Если прекурсором служил ниобат кальция ( $Ca_xNb_2O_y$ ), образовывались в основном частицы с ветвистой (branch) морфологией [20].

Поскольку реакция восстановления пентаоксида ниобия магнием сопровождается выделением большого количества тепла (адиабатическая температура реакции 2385°C [21]), взаимодействие в смеси компонентов протекает в режиме теплового взрыва [22]. Поэтому восстановление обычно ведут парами магния (кальция) при температуре 800–1000°C и различном давлении инертного газа в реакторе, что позволяет регулировать скорость поступления паров к поверхности реагирования [23–31]. В ряде работ восстановление вели при небольшом избыточном давлении инертного газа (аргона) в реакторе, используя в качестве переносчика паров магния ток инертного газа, подаваемого через сопло в нижней части реактора. В таких условиях при температуре восстановления 1000°C получен порошок ниобия с удельной поверхностью 20 м<sup>2</sup>/г [23]. Можно вести процесс и при давлении инертного газа в реакторе ниже атмосферного, используя для уменьшения потерь магния герметизированный реакционный стакан [30]. Восстановлением  $Nb_2O_5$  при температуре 830°C и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа был получен порошок ниобия с удельной поверхностью 32 м<sup>2</sup>/г. Авторы [31] исследовали влияние температуры восстановления на гранулометрический состав порошков. Процесс вели в течение 20 ч при давлении в реакторе 110 кПа без использования транспортирующего тока аргона. В этих условиях увеличение температуры восстановления с 800 до 950°C привело к росту размера частиц с 200 до 600 нм.

Влияние упругости паров магния на характеристики получаемого порошка ниобия показано в работе [26]. При восстановлении специально подготовленных прессовок из смеси  $Nb_2O_5$  и флюса ( $CaCO_3$ ) авторы в качестве источника паров Mg использовали сплав Mg–Ag (50 мол. %), что поз-

волило снизить упругость паров магния при температуре 1000°C с 55 до 8.9 кПа. Размеры частиц порошка ниобия при этом уменьшились с 1 до 0.1 мм.

Так же, как и порошки тантала [32], порошки ниобия, полученные восстановлением его оксидных соединений парами магния, характеризуются мезопористой структурой [33]. Следовательно, восстановление протекает по тому же механизму во всем объеме частицы оксида с образованием тонкой полосчатой структуры, представленной перемежающимися пластинчатыми частицами металла и оксида магния. В дальнейшем структура огрубляется в результате диффузионных процессов [34]. После выщелачивания оксида магния частица металла характеризуется губчатой структурой, а величина ее поверхности, по существу, равна поверхности внутренних пор. Восстановлением ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  были получены порошки с удельной поверхностью до 150–170 м<sup>2</sup>/г и средним размером пор на уровне 4.5 нм [30, 33]. При этом отмечалось, что с увеличением времени восстановления удельная поверхность порошков ниобия уменьшается в большей степени, чем тантала, т.е. огрубление структуры протекает более интенсивно [35].

Цель настоящей работы – исследование возможности увеличения удельной поверхности порошков восстановлением  $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  при температуре, близкой и ниже температуры плавления магния. В этих условиях скорость поступления паров магния в зону реакции и диффузионные процессы сведены к минимуму. Это позволит в значительной степени избежать огрубления первичной структуры восстановленных частиц оксида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактором для восстановления служила реторта из нержавеющей стали внутренним диаметром 100 мм с рубашкой водяного охлаждения вакуумного уплотнения и крышкой, имеющей патрубки для ввода термопары и подсоединения к вакуумной системе. Внутри реторты устанавливали реакционный стакан с плотно закрывающейся крышкой. В крышке реакционного стакана имелось отверстие для ввода чехла термопары с минимальным зазором между ними. Контейнер с магнием помещали на дно реакционного стакана, выше на 5 мм находился контейнер с восстанавливаемым материалом. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару, подключенную к прибору ТЕРМОДАТ-13К5. После сборки реторту-реактор устанавливали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт, вакуумировали форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и нагревали до температуры 200–250°C для более полной дегазации загрузки и рабочего объема. После дегазации реторту заполняли

аргоном до давления 110 кПа и продолжали нагревать до требуемой температуры (540–680°C). Затем реактор вакуумировали при открытом отверстии крышки реакционного стакана, термopару опускали в реакционный стакан до уровня загрузки оксида и проводили выдержку в течение заданного времени при постоянном вакуумировании. После завершения выдержки реактор заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры. Далее реактор вакуумировали и дозированно заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося порошка ниобия. Обработку продуктов реакции проводили 15%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Операцию повторяли, затем порошок ниобия отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при 85°C.

В качестве исходных материалов использовали пентаоксид ниобия марки В производства ОАО “Соликамский магниевый завод”, который дополнительно термообработывали при температуре 1200–1300°C в течение 2–3 ч, магний металлический марки Мг 95 (ГОСТ 804-93), а также ниобат  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , синтезированный спеканием пентаоксида ниобия со стехиометрическим количеством оксида при температуре “ч.д.а.” при температуре 1300°C [35]. Масса разовой загрузки  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляла 3 г,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  – 4 г, толщина слоя – 7 и 4 мм соответственно.

Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, а параметры пористости – методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Термический анализ выполняли на приборе NETZSCH STA 409 PC Luxx: скорость нагрева 10°C/мин, атмосфера – воздух, расход 100 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для восстановления 3 г  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  или 4 г  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  по стехиометрии требуется соответственно 1.7 и 1.13 г магния. Рассчитанная по уменьшению массы магния в ходе экспериментов скорость его испарения при температурах 680 и 550°C составила около 0.1 и 0.03 г/мин соответственно. Упругость паров магния при этих температурах отличается в 15 раз (4.5 и 0.3 торр). Относительно небольшая разница в скоростях испарения объясняется тем, что восстановление вели в замкнутом объеме, а улетучивание магния через неплотности между крышкой и реакционным стаканом было незначительным.

Зависимость удельной поверхности порошков ниобия от температуры восстановления приведена на рис. 1. Снижение температуры восстановления пентаоксида ниобия с 830 до 680°C, как и ожидалось, привело к увеличению удельной поверхности порошка до 83.4 м<sup>2</sup>/г. Это в 2 раза боль-

ше удельной поверхности порошка, полученного в оптимальном высокотемпературном режиме – 830°C, остаточное давление аргона 10 кПа [30]. При дальнейшем снижении температуры удельная поверхность порошков уменьшается (рис. 1а). У порошков, полученных восстановлением ниобата магния, уже при температуре восстановления 680°C удельная поверхность в 2 раза меньше, чем у порошков, полученных восстановлением в оптимальном высокотемпературном режиме [33, 35]. При дальнейшем снижении температуры восстановления уменьшение поверхности было еще более значительным. При температуре 870°C ее величина составляла всего около 20 м<sup>2</sup>/г (рис. 1б). Эта особенность изменения удельной поверхности порошков ниобия в исследованном интервале температур, мы полагаем, определяется двумя одновременно действующими факторами: уменьшением размера пор, образующихся после выщелачивания прослоек оксида магния, как следствие сохранения более тонкой полосчатой структуры восстановленной частицы с понижением температуры; образованием на поверхности металлических частиц ниобия пленки естественного аморфного оксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , толщина которой на компактном металле около 2 нм [36].

Удельная поверхность порошков в случае восстановления при температуре 830°C, остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа и использовании в качестве прекурсора  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  в 5 раз превышала поверхность порошков, полученных восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , за счет увеличения общего объема пор в 1.5 раза и преобладания мезопор диаметром менее 5 нм [33]. Снижение температуры приводит к уменьшению концентрации атомов магния в парах, а также замедляет диффузионные процессы. Оба этих фактора позволяют сохранить первичную структуру восстановленных частиц оксидного соединения. В результате должен наблюдаться рост удельной поверхности получаемых порошков ниобия, что и произошло в случае снижения температуры восстановления  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с 830 до 680°C. Однако дальнейшее снижение температуры привело к уменьшению удельной поверхности, особенно значительному у порошков, полученных восстановлением ниобата  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (рис. 1). Уже при температуре 680°C удельная поверхность порошка, полученного восстановлением этого прекурсора, в 2 раза меньше, чем при 830°C [33]. О причинах, вызвавших это, можно судить по данным об изменении пористой структуры порошков, которые приведены в табл. 1.

Анализ приведенных в табл. 1 данных показывает, что рост поверхности порошка, полученного восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при температуре 680°C, обусловлен увеличением объема пор почти в 1.5 раза и уменьшением их среднего размера в 2 раза. Уменьшение удельной поверхности при дальней-

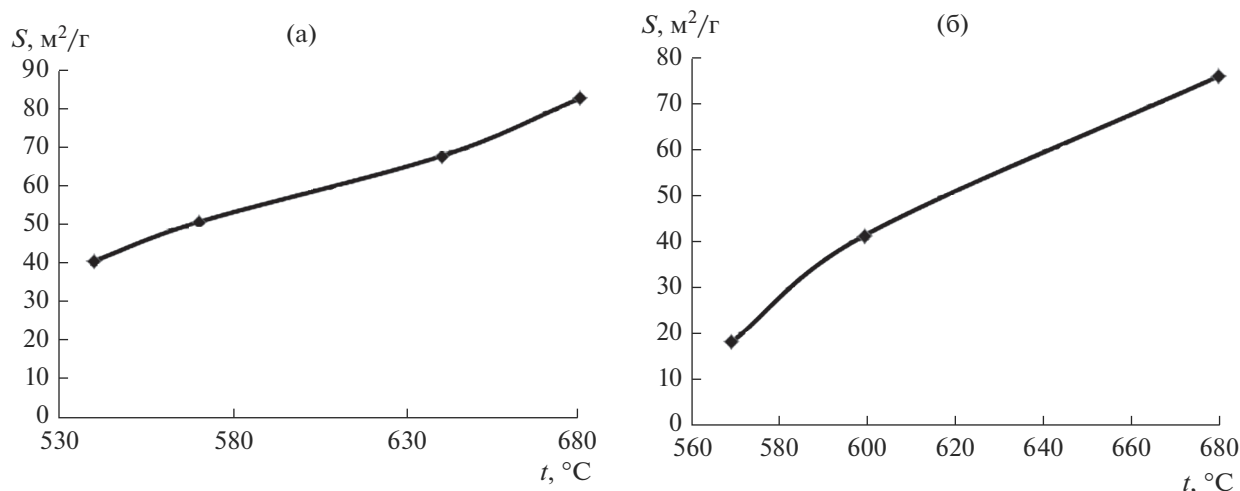


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности порошков, полученных восстановлением  $Nb_2O_5$  (а) и  $Mg_4Nb_2O_9$  (б), от температуры восстановления.

шем снижении температуры восстановления связано с уменьшением объема пор. Последнее отчасти компенсируется увеличением доли пор менее 5 нм. Изменения в пористой структуре порошков сказываются на виде изотерм сорбции.

Изотермы адсорбции–десорбции и распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением  $Nb_2O_5$  при температуре 680 и 540°C, приведены на рис. 2. Что касается порошков, полученных восстановлением  $Mg_4Nb_2O_9$ , то уменьшение удельной поверхности при снижении температуры восстановления с 830 до 680°C в 2 раза обусловлено уменьшением объема пор в 4 раза. При дальнейшем понижении температуры восстановления, в отличие от восстановления

$Nb_2O_5$ , общий объем пор изменился незначительно, но резко снизилась доля пор с размерами менее 5 нм. В результате наблюдается более значительное уменьшение поверхности.

Наблюдающаяся “аномалия” в изменении пористой структуры объясняется действием второго фактора. При выщелачивании оксида магния на поверхности частиц ниобия образуется пленка естественного оксида, которая уменьшает, а при особо малых размерах и полностью заполняет объем образовавшихся пор. Это подтверждается результатами термического анализа. На рис. 3 приведены кривые ТГ и ДСК, полученные при нагреве на воздухе порошков – продуктов восстановления

Таблица 1. Удельная поверхность и пористая структура порошков, полученных восстановлением  $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Nb_2O_9$

Прекурсор	$t, ^\circ C$	$S, m^2/g$	$D_{cp}, nm$	Объем пор				
				$V, cm^3/g$	$V_1$		$V_2$	
					$cm^3/g$	%	$cm^3/g$	%
$Nb_2O_5$	830 [33]	32	15.1	0.115	—	—	—	—
	680	83.4	7.09	0.153	0.077	51	0.036	23
	640	64.3	8.54	0.130	0.079	61	0.022	17
	570	53.1	6.72	0.088	0.039	44	0.021	24
	540	41.5	4.31	0.041	0.008	20	0.023	56
$Mg_4Nb_2O_9$	830 [33]	150	4.5	0.173	—	—	—	—
	680	76	3.43	0.044	0.007	17	0.031	71
	600	41.3	6.39	0.062	0.027	44	0.019	31
	570	18	6.96	0.032	0.017	53	0.009	28

Примечание:  $t$  – температура восстановления,  $D_{cp}$  – средний диаметр пор,  $V_1$  – объем пор с  $D > 10$  нм,  $V_2$  – объем пор с  $D < 5$  нм.

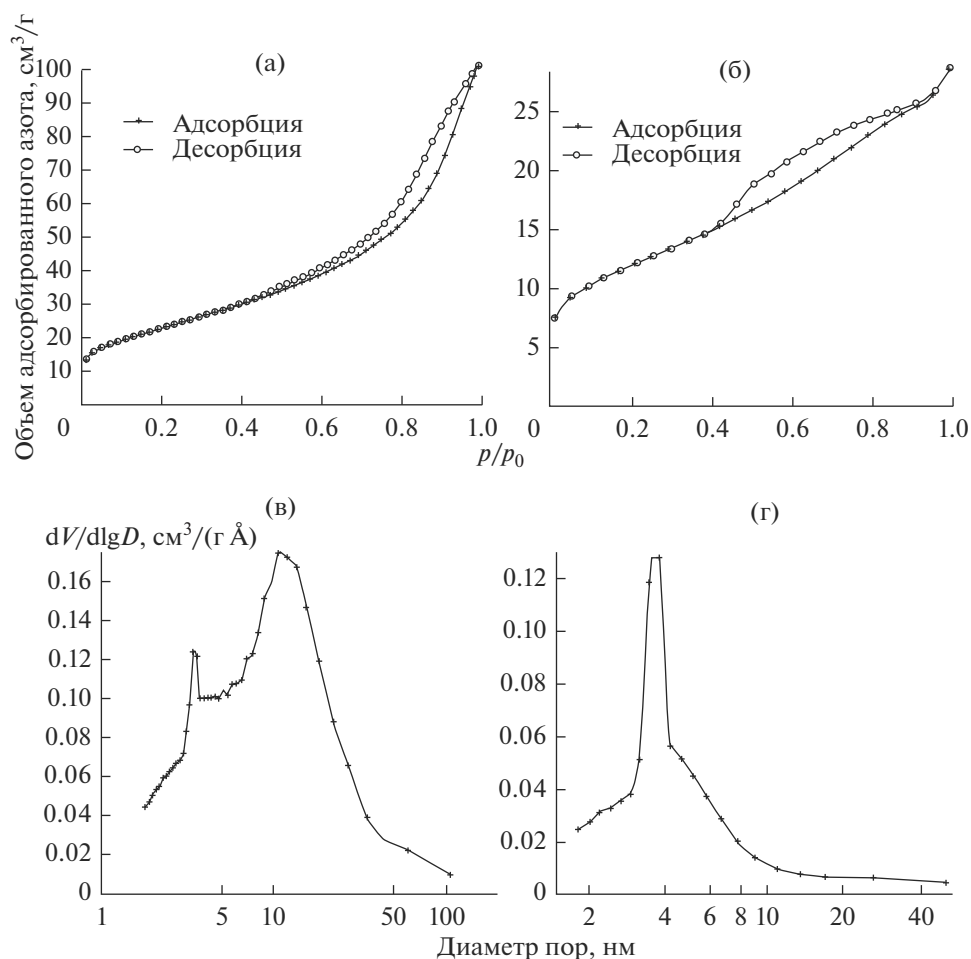


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции (а, б) и распределение пор по размерам (в, г) в порошках ниобия, полученных восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  при температуре 680°С (а, в) и 540°С (б, г).

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  при температуре 680°С (удельная поверхность 87 и 64  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно).

Уменьшение массы на первом этапе нагрева, наблюдавшееся до температуры 180°С у порошка, полученного восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (рис. 3а), связано с удалением сорбированной влаги. На ТГ-кривой порошка ниобия, полученного восстановлением ниобата (рис. 3б), этот процесс продолжается до температуры около 280°С. Дальнейшая потеря массы, скорее всего, обусловлена удалением водорода, образовавшегося при выщелачивании продуктов реакции и поглощенного ниобием. Этим потерям массы соответствуют эндопики на кривых ДСК при 111.5 и 340.6°С. При этом прирост массы, связанный с окислением металлической части порошка, практически не наблюдается. Возможно, процессу окисления соответствует небольшой излом на ТГ-кривой, соответствующий экзопику при температуре 248.9°С.

Окисление порошка, полученного восстановлением пентаоксида (рис. 3а), начинается при более низкой температуре. Судя по наличию двух

экзопиков (206.4 и 276.5°С) окисление происходило в два этапа. Вероятно, первоначально окислению подвергалась часть порошка с более крупными порами, а затем уже с размерами пор, затрудняющими доступ кислорода к поверхности частиц ниобия. Рассчитанное по изменению массы образцов содержание в порошках металлического ниобия ( $C_M$ ), поверхностного оксида ( $C_{\text{оксид}}$ ) и кислорода ( $C_O$ ) в зависимости от температуры восстановления приведено в табл. 2.

Эти данные подтверждают, что причиной уменьшения удельной поверхности порошков ниобия, восстановленных в рассмотренном интервале температур, является изменение первичной пористой структуры восстановленных частиц в результате заполнения образовавшихся пор естественным оксидом  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . В рассматриваемых условиях размеры частиц ниобия и пор таковы, что у порошков, полученных восстановлением  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , практически вся масса металла израсходована на образование естественного оксида, а подавляющее количество пор заполнено этим оксидом. По суще-



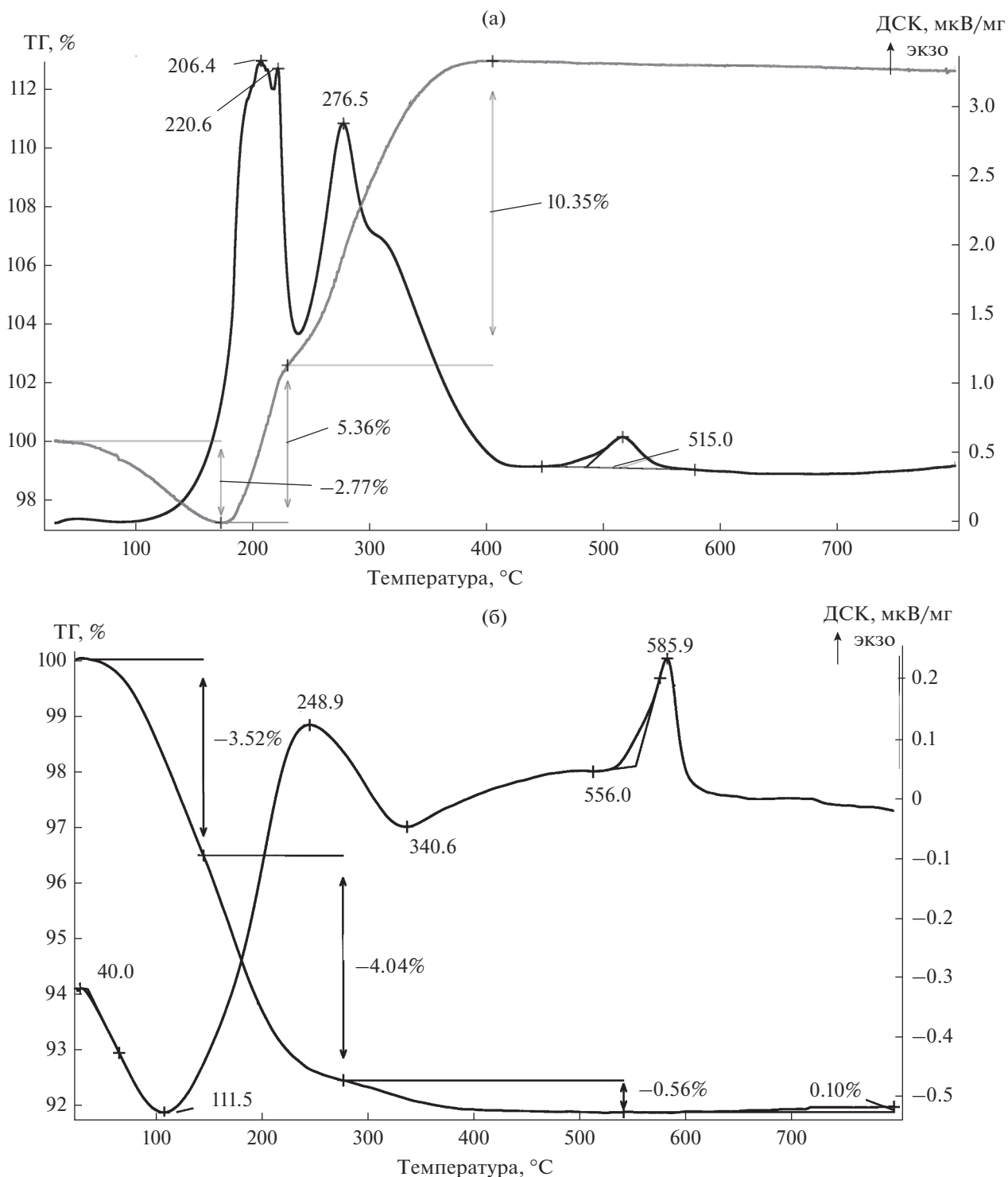


Рис. 3. ТГ- и ДСК-кривые окисления порошков, полученных восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (а),  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (б) (температура восстановления  $680^\circ\text{C}$ ).

ству, полученный материал представляет собой аморфный пентаоксид ниобия, который кристаллизуется при нагреве до температуры  $580\text{--}590^\circ\text{C}$  (экзопик  $585.9^\circ\text{C}$ , рис. 3б).

Порошки, полученные восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , характеризуются в целом более крупнопористой структурой. Снижение температуры восстановления до  $680^\circ\text{C}$  привело к увеличению количества пор

**Таблица 2.** Содержание металла и оксида в порошках, рассчитанное на основании данных ТГ

Прекурсор	$t$ , °C	$S$ , м <sup>2</sup> /г	Содержание, мас. %		
			$C_M$	$C_{\text{оксид}}$	$C_O$
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	830 [33]	32	67.8	32.2	8.4
	680	87	36.5	63.4	19.1
	570	64	24.4	75.6	22.8
Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	830 [33]	150	3.5	96.5	25.1
	680	64	2.3	97.7	29.4
	570	14	1.1	98.9	29.7

меньших, но не достигших критического, размеров и, соответственно, к значительному росту удельной поверхности. При дальнейшем снижении температуры восстановления размеры пор уменьшались, степень их заполнения естественным оксидом увеличивалась. В результате удельная поверхность порошка уменьшалась.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс восстановления Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> парами магния в интервале температур 540–680°C. Проанализированы и объяснены изменения в пористой структуре полученных порошков.

Замедление диффузионных процессов, обусловленное снижением температуры восстановления, приводит к сохранению более тонкой полосчатой структуры восстановленных частиц оксидного соединения. Об этом можно судить по увеличению количества и объема пор, размеры которых менее 5 нм. Соответственно, должна увеличиться удельная поверхность полученных порошков. Восстановлением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре 680°C получен порошок ниобия с удельной поверхностью 83.4 м<sup>2</sup>/г, которая в 2.5 раза превышает удельную поверхность порошка, полученного ранее при 830°C [33]. При дальнейшем снижении температуры восстановления удельная поверхность порошков уменьшается.

С другой стороны, при восстановлении в этом интервале температур частиц ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> образуется и сохраняется настолько тонкая полосчатая структура, что большинство образовавшихся пор порошка, полученного уже при температуре восстановления 680°C, заполнено слоем естественного оксида. Порошок, по существу, представляет собой аморфный пентаоксид ниобия с небольшим содержанием металлической составляющей. Удельная поверхность порошка в 2 раза меньше, чем у полученного при температу-

ре 830°C [33]. При дальнейшем снижении температуры размеры пор еще больше уменьшаются, соответственно, увеличивается степень их заполнения естественным оксидом и уменьшается удельная поверхность полученного порошка.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никушина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Ч. 1 // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 5. С. 28–34. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2013-5-28-34>
2. Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L. Issues and Challenges in the Preparation of Niobium for Strategic Applications // Int. J. Chem. Stud. 2013. V. 1. № 2. P. 86–89. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2_2)
3. Gorkunov V., Munter R. Calcium–Aluminothermal Production of Niobium and Mineral Composition of the Slag // Proc. Est. Acad. Sci., Chem. 2007. V. 56. № 3. P. 142–156.
4. Schtazel A., Kight H.F. An Investigation of Columbium as an Electrolytic Capacitor Metal // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 4. P. 343–347.
5. Jackson N.F., Handy J.C. These of Niobium as an Anode Material in Liquid Filled Electrolytic Capacitors // Electrocomponent Sci. Technol. 1974. V. 1. № 1. P. 27–37.
6. Pozdeev Y. Comparison of Tantalum and Niobium Solid Electrolytic Capacitors // T.I.C. Bull. 1998. № 94. P. 2–5.
7. Serjak W.A., Scheckter L., Tripp T.B. et al. Niobium, a New Materials for Capacitors // Passive Comp. Ind. 2000. Nov./Dec. P. 17–20.
8. Zillgen H., Stenzel M., Lohwasser W. New Niobium Capacitors with Stable Electrical Parameters // Act. Passive Electron. Compon. 2002. V. 25. P. 147–153. <https://doi.org/10.1080/0882751021000001528>
9. Fischer V., Starmer H.D., Gerthsen M. et al. Niobium as New Material for Electrolyte Capacitors with Nanoscale Dielectric Oxide Layers // Proc. 7th Int. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials. 2003. Nagoya. s20-2.

10. *Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С. и др.* Материал для анодов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов: Пат. РФ 1 556 420. 1994.
11. *Grabis J., Munterb R., Blagoveshchenskiy Yu. et al.* Plasmochemical Process for the Production of Niobium and Tantalum Nanopowders // Proc. Est. Acad. Sci. 2012. V. 61. № 2. P. 137–145. <https://doi.org/10.3176/proc.2012.2.06>
12. *Yuan B., Okabe T.H.* Electrochemically Assisted Formation of Fine Niobium Powder in Molten Salt // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 1. P. E1–E7. <https://doi.org/10.1149/1.2364842>
13. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. и др.* Влияние условий натриетермического восстановления на характеристики ниобиевых порошков // Расплавы. 2008. № 5. С. 89–94.
14. *Yoon J.S., Cho S.W., Kim Y.S., Kim B.II.* The Production of Niobium Powder and Electric Properties of Niobium Capacitors // Met. Mater. Int. 2009. V. 15. № 3. P. 405–408. <https://doi.org/10.1007/s12540-009-0405-0>
15. *Yoon J.S., Goto Sh., Kim B.II.* Characteristic Variation of Niobium Powder Produced under Various Reduction Temperature and Amount of Reductant Addition // Mater. Trans. 2010. V. 51. № 2. P. 354–358. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009192>
16. *Yoon J.S.* The Fabrication of Niobium Powder by Sodiothermic Reduction Process // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. V. 28. № 2. P. 265–269. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2009.10.009>
17. *Yoon J.S., Lee G.H., Hong S.J. et al.* Characteristics of Niobium Powder Used Capacitors Produced by Metallothermic Reduction in Molten Salt // Curr. Nanosci. 2014. V.10. № 1. P. 131–134.
18. *Baba M., Ono Y., Suzuki R.O.* Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten  $\text{CaCl}_2$  // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
19. *Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O.* Niobium Powder Synthesized by Calciothermic Reduction of Niobium Hydroxide for Use in Capacitors // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 78. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.11.014>
20. *Suzuki N., Suzuki R.O., Natsui S., Kikuchi T.* Branched Morphology of Nb Powder Particles Fabricated by Calciothermic Reduction in  $\text{CaCl}_2$  Melt // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 110. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.032>
21. *Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Термодинамическое моделирование магниетермического восстановления тантала и ниобия из пентаоксидов // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
22. *Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Магниетермическое получение порошков ниобия // Металлы. 2010. № 2. С. 16–22.
23. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L.* Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6171363. 2001.
24. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metal Powders Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6558447. 2003.
25. *Schnitter C., Merker U., Michaelis A.* New Niobium Based Materials for Solid Electrolyte Capacitors // Proc. 22nd Capacitor and Resistor Technol. Symp. New Orleans. 2002. P. 26–31.
26. *Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M. et al.* Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // ISIJ Int. 2004. V. 44. № 2. P. 285–293. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.285>
27. *Haas D., Schnitter C.* Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // Proc. EMC. Dresden. 2005.
28. *Luidold S., Antrekowitsch H., Ressel R.* Production of Niobium Powder by Magnesiothermic Reduction of Niobium Oxides in a Cyclone Reactor // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2007. V. 25. № 5–6. P. 423–432. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2006.11.00>
29. *Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L.* Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // J. Metall. 2013. V. 2013. Article ID 629341. <https://doi.org/10.1155/2013/629341>
30. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.
31. *Park S.J., Hwang S.M., Wang J. et al.* Metallic Niobium Powder Reduced by Atmospheric Magnesium Gas with Niobium Pentoxide Powder // Mater. Trans. 2021. V. 62. № 1. P. 34–40. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020241>
32. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И.* Порошки тантала с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504. <https://doi.org/10.7868/S0044185616050181>
33. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осауленко Р.Н.* Порошки ниобия с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 444–449. <https://doi.org/10.1134/S0044185618050297>
34. *Müller R., Bobeth M., Brumm H. et al.* Kinetics of Nanoscale Structure Development During Mg-vapour Reduction of Tantalum Oxide // Int. J. Mater. Res. 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145. <https://doi.org/10.3139/146.101567>
35. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магниетермических порошков ниобия // Металлы. 2016. № 4. С. 20–26.
36. *Delheusy M., Stierle A., Kasper N. et al.* X-ray Investigation of Subsurface Interstitial Oxygen at Nb/Oxide Interfaces // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 101911. <https://doi.org/10.1063/1.2889474>

УДК 54.057+66-97

## СИНТЕЗ $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$

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

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

<sup>2</sup>Сибирский университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева,  
пр. им. газеты "Красноярский рабочий", 31, Красноярск, 660037 Россия

<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](mailto:irbis_btv@mail.ru)

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 27.07.2022 г.

Принята к публикации 29.07.2022 г.

Исследованы условия получения соединения  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  при ускоренной кристаллизации стехиометрического расплава. Показана возможность ускоренного получения соединения  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  из предварительно синтезированного аморфного материала (стекла) с помощью термической обработки в твердом состоянии. Отжиг при температуре 670°C и выше в течение короткого времени (30 мин) способствует переходу аморфного материала в стабильный  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  на 98–99 мас. % с незначительным содержанием в образце двух примесных фаз: метастабильной  $\eta$ - $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и стабильной  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Повышение температуры отжига до 950°C, а также увеличение времени выдержки до 360 мин приводит к полному переходу стекла в  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ .

**Ключевые слова:** германат висмута, аморфное состояние, отжиг, кристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120028

### ВВЕДЕНИЕ

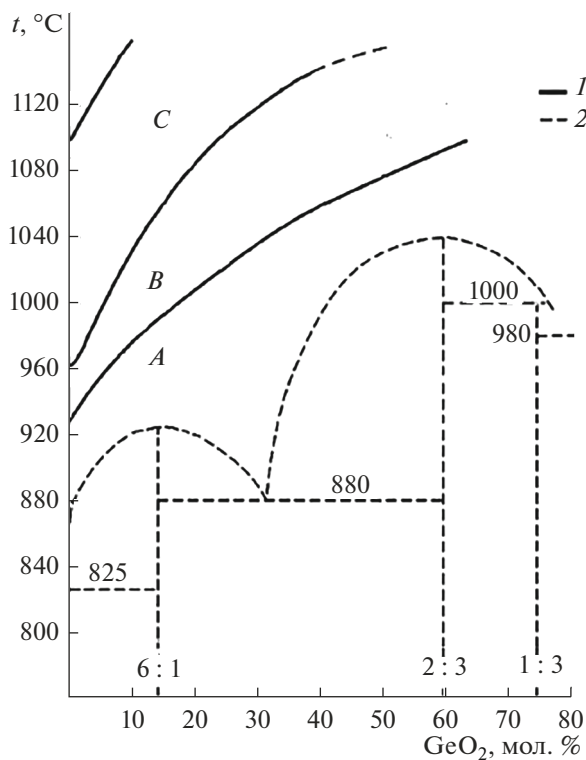
Германат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  с кристаллической структурой бенитоита (КСБ) впервые получен в 1979 г. [1]. К настоящему времени исследованы оптические, абсорбционные, фото- и термолюминесцентные свойства его монокристаллов [1–4], тонких пленок [5] и керамики [6]. Предпринимались также попытки улучшения свойств  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  с помощью легирования Eu [7] и Nd [8]. Микроволновые диэлектрические свойства керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  исследованы в [9].

Германат висмута с КСБ представляет интерес как материал для рентгеновских спектрометров и фотоакустических дефлекторных устройств [1], для генерации стимулированного излучения [8], а также в качестве перспективного материала керамических подложек для миниатюрных и высокопроизводительных пассивных компонентов в системах СВЧ-связи [9].

Однако в последние годы опубликовано мало работ, посвященных исследованию свойств  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ .

Как известно, система  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{GeO}_2$  представлена одной диаграммой стабильного равновесия (рис. 1) и двумя диаграммами метастабильного равновесия (рис. 2) [10]. По результатам исследований температурных и концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств расплава, в основном вязкости, область жидкого состояния на фазовой диаграмме системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{GeO}_2$  была разделена на 3 температурные зоны: А, В и С, охлаждение расплава от которых, т.е. температура начала охлаждения ( $t_{\text{нач.охл}}$ ) расплава, по-разному влияет на состояние образующихся кристаллических фаз (рис. 1). Существование температурных зон и влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав образующихся кристаллических фаз экспериментально подтверждено в [11].

Инконгруэнтный характер плавления и кристаллизации  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ , а также высокое содержание оксиды германия в сплаве вносят некоторые сложности в получение данного соединения из расплава. К настоящему времени известно, что его можно получать в виде монокристаллов методом Чохральского [1, 2, 8] и Бриджмена [7], керамики – с помощью твердофазного синтеза (в т.ч.

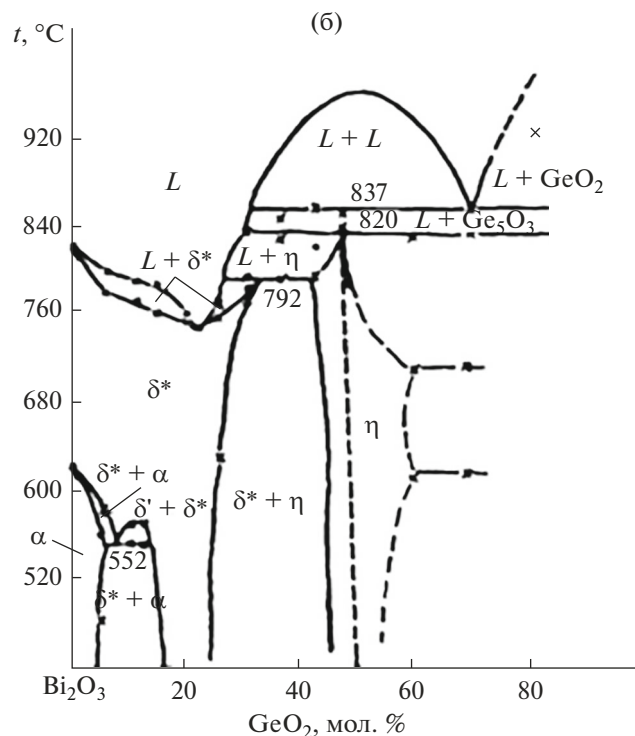
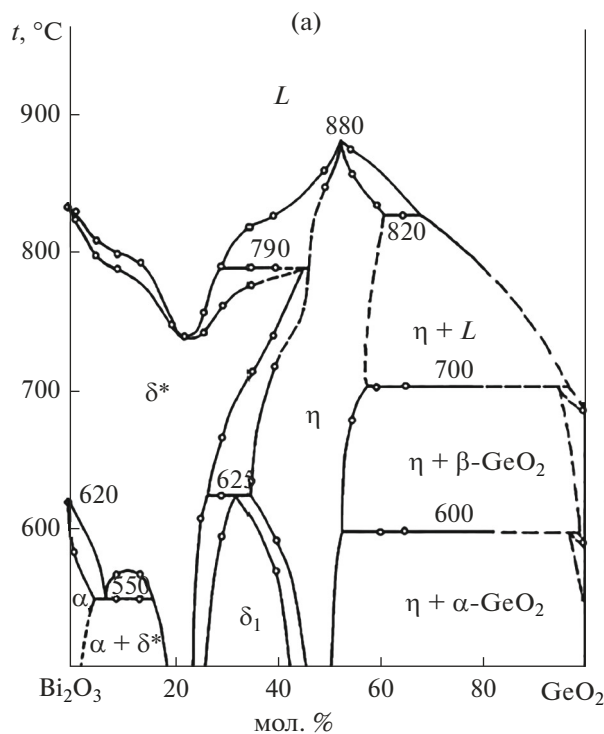


**Рис. 1.** Границы температурных зон (1) в области расплава на фазовой диаграмме (2) стабильного равновесия системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$  [10].

методом частичного сплавления, когда температура синтеза находится выше либо около температуры плавления чистого  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [6, 9] и отжига из стекла [12], а также в виде тонких пленок методом дискретного испарения в вакууме [5].

Однако все вышеперечисленные способы при всех своих достоинствах довольно трудоемки и очень длительны. Для выращивания же монокристаллов гораздо удобнее использовать заранее синтезированное поликристаллическое соединение, т.к. предварительный синтез в расплаве существенно ограничен из-за риска образования метастабильных фаз, ухудшающих свойства получаемых монокристаллов [13, 14]. Поэтому поиск более простых и эффективных способов синтеза поликристаллического германата висмута с КСБ является важной научно-технической задачей.

В работе [15] наглядно показано, что образование метастабильных фаз в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$  происходит благодаря переходу расплава в метастабильное состояние в результате его термической обработки, во время которой, по-видимому, сохраняется структура высокотемпературного расплава с полимеризацией его структурных составляющих и микрогетерогенность. Монотонное (без термических градиентов, вибрационных и ударных воздействий) охлаждение метастабильного расплава от температур, лежащих в зоне C, способствует



**Рис. 2.** Фазовые диаграммы метастабильного равновесия системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ , построенные по результатам охлаждения расплавов от температур, лежащих в зоне B (а) и в зоне C (б) [10].

сохранению полимерной структуры, переохлаждению и кристаллизации метастабильных фаз. Нарушение же данного состояния, например, посредством вибрационных нагрузок [16] или термическим “ударом” (метод литья) [17] инициирует образование и рост зародышей стабильных фаз.

Таким образом, целью данной работы было исследование возможных условий получения соединения  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  при ускоренной кристаллизации стехиометрического расплава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

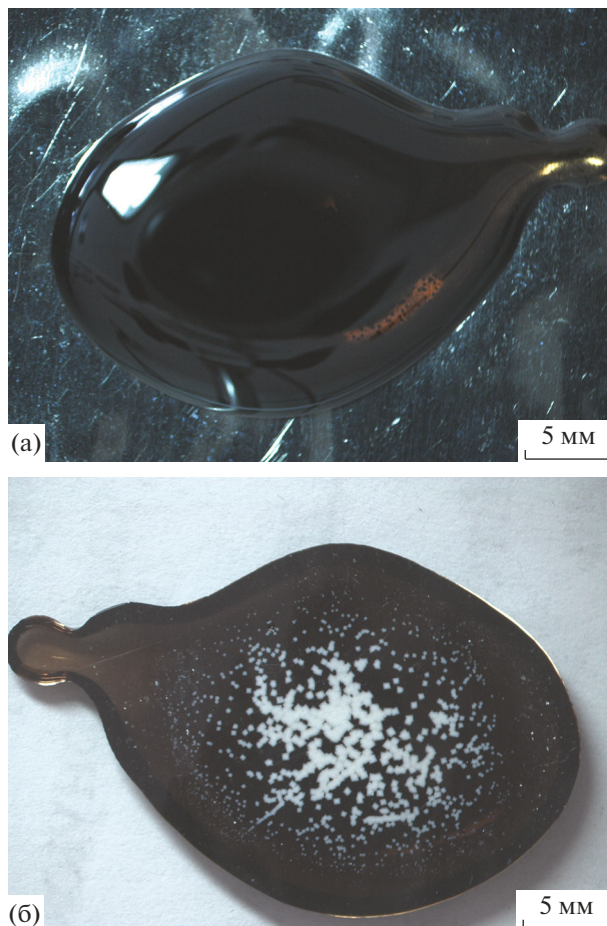
В данной работе для всех видов синтеза использовали оксид висмута (III) в  $\alpha$ -модификации квалификации “ос. ч.” и оксид германия квалификации “ч. д. а.”.

Исходные реагенты в стехиометрическом соотношении (25 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : 75 мол. %  $\text{GeO}_2$ ) помещали в платиновый тигель объемом 32 см<sup>3</sup> и нагревали в электрической печи сопротивления LMV 02/12 на воздухе до температуры зоны С (1200°C) со скоростью ~20°C/мин, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч. Далее расплав либо выливался на подогретую платиновую подложку (вариант 1), либо закаливался между двумя массивными медными пластинами с целью получения стекла, которое затем подвергалось отжигу (вариант 2).

**Вариант 1.** После сплавления и выдержки в зоне С (1200°C, 1 ч) расплав выливали из тигля на подогретую платиновую пластину. Температуры подогрева составляли 450 и 920°C. Нагрев платиновой пластины, на которую осуществлялось литье, проводился на массивном шамотном кирпиче, предотвращающем быстрое остывание пластины при извлечении ее из печи непосредственно перед началом процесса литья. Температура разогрева пластины должна была обеспечивать предотвращение стеклования расплава при его охлаждении.

**Вариант 2.** После сплавления и выдержки в зоне С расплав выливали из тигля и охлаждали между двумя массивными медными пластинами для получения полностью аморфного материала. Полученные стекла подвергали термическому анализу, по результатам которого выбирали температуру отжига для обеспечения полного перехода материала в стабильное состояние со структурой  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ .

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия): нагрев до 970°C и охлаждение до 250°C со скоростью 10 К/мин в динамической воздушной атмосфере, скорость продувки – 15 мл/мин. Поверхность образцов изучали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование микроструктуры выполняли с исполь-



**Рис. 3.** Макрофотографии образца, полученного литьем расплава на платиновую подложку, подогретую до 450°C: вид сверху (а), вид снизу – в месте контакта расплава с Pt-подложкой (б).

зованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и химического травления. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводили на HITACHI TM-3000 и HITACHI TM-4000. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Благодаря высокому содержанию оксида германия в расплаве (75 мол. %), являющегося хорошим стеклообразующим компонентом, расплав даже при охлаждении на воздухе будет затвердевать с образованием стекла. Подогрев подложки, на которую осуществляется литье, до 450°C (рис. 3а) будет приводить лишь к частичной кристаллизации в той области, где охлаждаемый расплав контактировал с подложкой (рис. 3б).

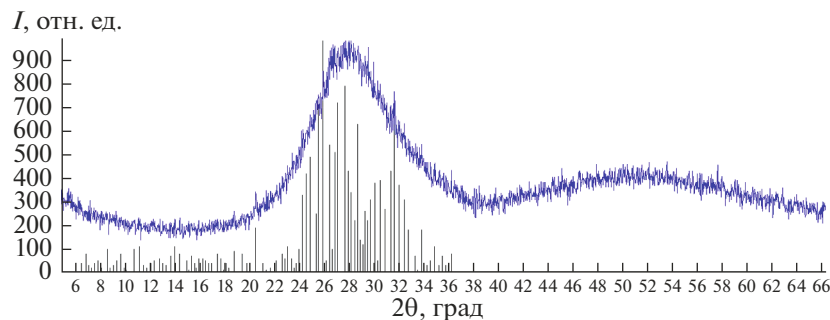


Рис. 4. Дифрактограмма образца, закаленного от  $1200^\circ\text{C}$  на платиновую подложку, подогретую до  $450^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ показывает, что большая часть затвердевшего материала при охлаждении становится стеклом, но также присутствуют и некоторые характерные рефлексы, указывающие на некоторое количество одной или нескольких кристаллических фаз (рис. 4). Однако точно идентифицировать их не представляется возможным.

Анализ микроструктуры образцов, полученных литьем на подогретую до  $450^\circ\text{C}$  платиновую подложку, показывает, что данные кристаллы имеют форму многогранников и обладают ультрамелкодисперсной субструктурой (рис. 5), трудноразличимой даже при максимальном увеличении оптического микроскопа ( $\times 1000$ , рис. 5в). При этом данная субструктура будет неоднородной – внутри многогранников мы видим хорошо различимые центральные области темно-серого цвета, окруженные по периферии более светлыми скоплениями кристаллов (рис. 5г). Подобная структура не похожа ни на одну известную нам структуру соединений системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ .

Также следует отметить и возможную частичную кристаллизацию стекла за пределами рассмотренных выше крупных многогранных кристаллов. Обычно при химическом травлении подобных материалов кристаллические участки хорошо вытравливаются, а аморфные нет (остаются просто светлым/белым фоном). В данном же случае (рис. 5а, нижняя часть фотографии) мы видим, что, помимо крупных многогранников, хорошо вытравливаются и некоторые участки окружающего их стекла. Эти участки выглядят как однородные вытянутые зерна. По-видимому, из-за высокой температуры разогрева подложки, на которую осуществлялось литье расплава, происходит частичная кристаллизация еще одной фазы, которая тонким слоем присутствует в зоне контакта Pt/расплав.

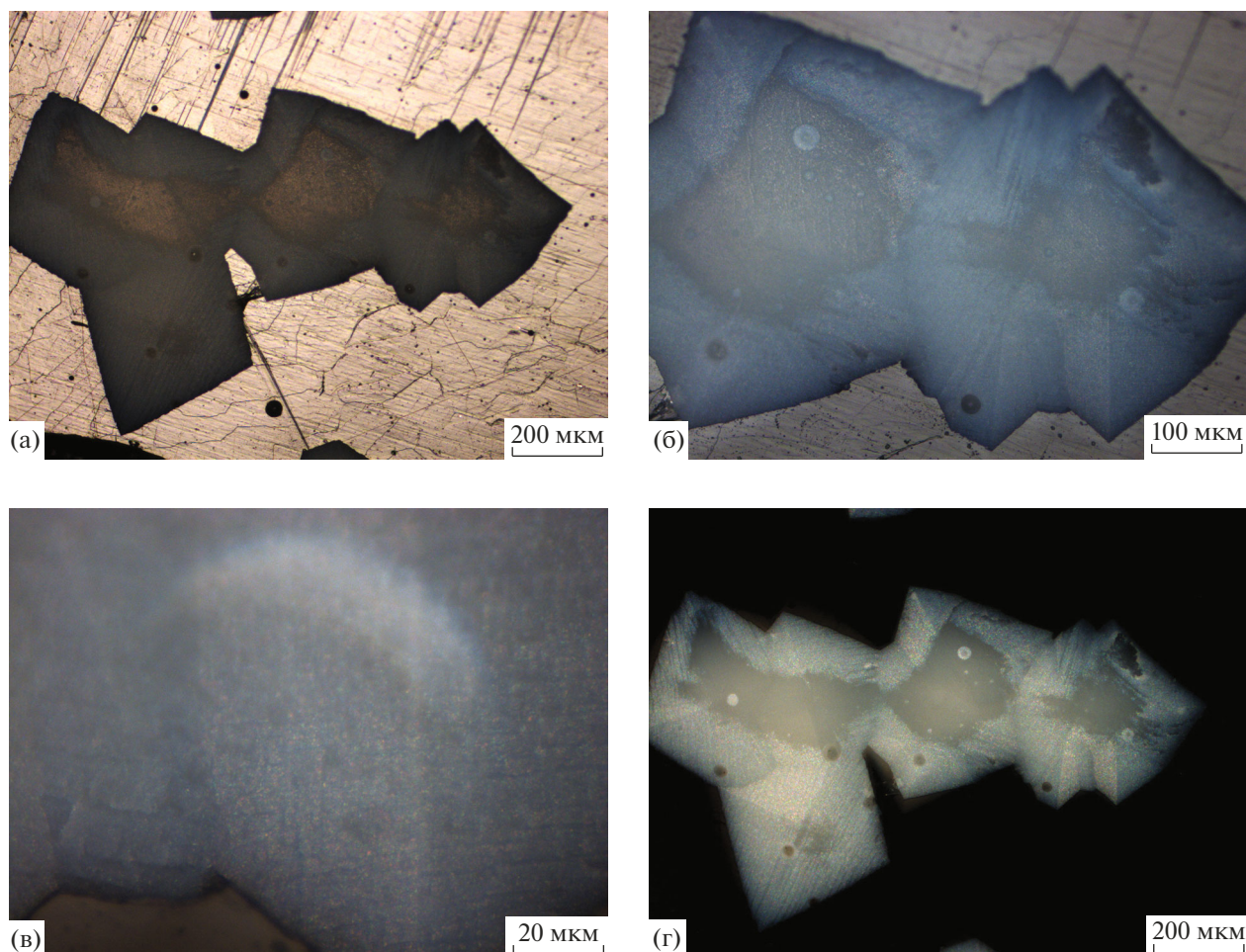
При повышении температуры подогрева подложки до  $920^\circ\text{C}$  удастся избежать стеклообразования. Однако образец, полученный таким способом, даже при визуальном осмотре будет неоднородным. На макрофотографии закристаллизовавшегося расплава хорошо видны как светло-серые, так и

серые участки (рис. 6), каждый из которых отличается своей текстурой.

Микроструктура такого образца представляет собой сложную мелкодисперсную смесь из светлых и темных участков, схожую с дендритной структурой (рис. 7а). При относительно небольших ( $\times 100$ ) дендритный характер хорошо различим, хоть и имеет некоторые особенности: оси дендритов первого порядка образуют правильные геометрические фигуры в виде многоугольников, зачастую пересекающихся друг с другом практически под прямыми углами. Многоугольники также образуют некое подобие “каскада”, что характерно для кристаллизации металлического висмута.

При изучении микроструктуры при больших увеличениях ( $\times 500$  и выше) хорошо заметно, что оси первого порядка так же неоднородны, как и окружающее их пространство, и тоже состоят из чередующихся темных и светлых участков.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 8) показывают наличие в образце двух фаз:  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с кристаллической структурой эвлитина и  $\alpha\text{-GeO}_2$ . Как показано в работе [15], охлаждение расплава в тигле после его термической обработки приводит к кристаллизации согласно диаграмме метастабильного равновесия (рис. 2). Нарушение же взаимодействия расплава с материалом тигля, а также образовавшейся во время термической обработки в зоне С (рис. 1) полимерной структуры расплава, например в процессе литья, приводит к кристаллизации согласно диаграмме стабильного равновесия [17–19]. Однако в данном случае для состава 75 мол. %  $\text{GeO}_2$  была получена смесь из  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , стехиометрический состав которого 60 мол. %  $\text{GeO}_2$  (диаграмма стабильного равновесия), и  $\alpha\text{-GeO}_2$  (диаграмма метастабильного равновесия). Подобный факт можно объяснить инконгруэнтным характером плавления и кристаллизации расплава состава, отвечающего соединению со структурой бенитоита ( $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ ). При ускоренном охлаждении на подогретую до высоких температур платиновую подложку будет исключаться образова-



**Рис. 5.** Микроструктура образца, закаленного от 1200°C на платиновую подложку (подогретую до 450°C), в месте контакта расплава с подложкой при обычном свете (а–в), при поляризованном освещении (г).

ние стекла и метастабильной фазы  $\eta$ - $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , однако благодаря инконгруэнтному характеру плавления и неравновесной кристаллизации будет образовываться крайне неоднородная по химическому составу мелкодисперсная дендритная структура, состоящая из смеси  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ .

Подобные предположения подтверждаются результатами РЭМ (рис. 9а), где при очень большом увеличении ( $\times 5000$ ) также хорошо виден ден-

дритный характер строения материала. Исследование темных и светлых участков структуры при помощи ЛРСА (табл. 1, рис. 9б) также показывает крайне неоднородный химический состав как при сравнении светлых и темных участков, так и внутри них. При этом в темных участках содержание германия втрое превышает содержание висмута, в то время как в светлых участках концентрации Bi и Ge близки друг к другу.

**Таблица 1.** Результаты ЛРСА образца, закаленного от 1200°C на платиновую подложку, подогретую до 920°C

Элемент	С, ат. %			
	светлые участки		темные участки	
	среднее значение	диапазон значений	среднее значение	диапазон значений
Bi	$19.2 \pm 2.3$	15.8–22.4	$9.0 \pm 3.3$	4.2–13.3
Ge	$24.0 \pm 2.2$	20.0–27.0	$31.6 \pm 2.5$	28.6–35.6
O	$56.8 \pm 1.3$	54.9–59.3	$59.4 \pm 1.5$	57.4–61.4



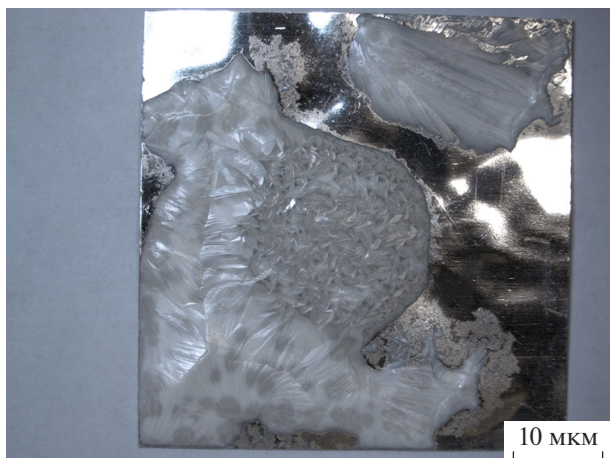


Рис. 6. Макрофотография образца, закаленного от  $1200^\circ\text{C}$  на платиновую подложку, подогретую до  $920^\circ\text{C}$ .

Учитывая невозможность получения  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  при выбранных условиях синтеза из расплава методом литья, предприняли попытку более подробного изучения возможности получения данного соединения из аморфного состояния (стекла).

Термический анализ стекол, закаленных из расплава от  $1200^\circ\text{C}$ , показал (рис. 10), что в интервале  $467\text{--}477^\circ\text{C}$  происходит стеклование образца с его последующей кристаллизацией при  $611^\circ\text{C}$ . Согласно диаграммам метастабильного равновесия (рис. 2), в данном случае должна образовываться метастабильная фаза  $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$ , которая при дальнейшем нагреве будет претерпевать распад около  $800^\circ\text{C}$ . По-видимому, небольшие экзотермические эффекты при  $801$  и  $818^\circ\text{C}$  соответствуют данному распаду. Наличие же двойного эффекта фазового перехода, как и незначительного эндотермического эффекта, заметного при охлаждении около  $857^\circ\text{C}$ , объясняется кинетическими про-

цессами, протекающими в материале при съемке ДСК-кривой. Даже при довольно высоких температурах, превышающих температуру распада метастабильной фазы, в материале некоторое время еще могут оставаться локальные области, содержащие аморфные составляющие. Разумеется, со временем они также будут кристаллизоваться и претерпевать распад, однако это может быть растянуто во времени и давать дополнительные эффекты на ДСК-кривых. В нашем случае (рис. 10) съемка велась в режиме непрерывного нагрева и охлаждения, без изотермической выдержки, что и могло привести к появлению подобных эффектов. При повторном нагреве и охлаждении никаких фазовых превращений в материале не наблюдалось, что говорит о необратимости рассмотренных выше процессов.

На основе результатов термического анализа были выбраны различные режимы отжига образцов, где варьировались температура отжига, время выдержки, а также дисперсность материала (кусовой образец/порошок). Фазовый состав образцов, закаленных из расплава, после проведения отжига по различным режимам приведен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, при довольно низкой температуре ( $670^\circ\text{C}$ ) и непродолжительной выдержке (40 мин) стекло на 98 мас. % переходит в  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ . При этом в образце содержится всего 2 мас. % примесных фаз: метастабильного  $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$  и стабильного  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Столь малое содержание  $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$  в условиях короткого отжига при температуре, лежащей сразу за пиком кристаллизации, говорит о слабой устойчивости данного соединения в области 75 мол. %  $\text{GeO}_2$ . Уже после 40 мин отжига происходит практически полный его распад по всему объему образца. На этот процесс также будет существенно влиять и размер частиц отжигаемого материала.

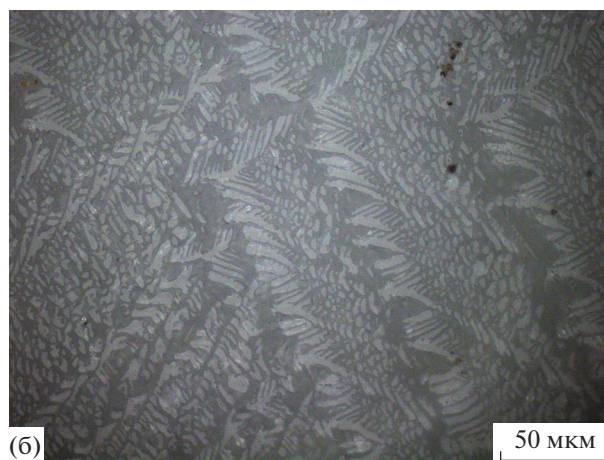
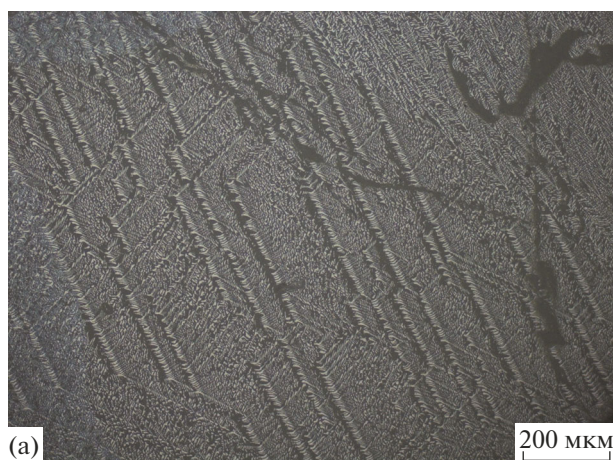


Рис. 7. Микроструктура образца, закаленного от  $1200^\circ\text{C}$  на платиновую подложку, подогретую до  $920^\circ\text{C}$ .

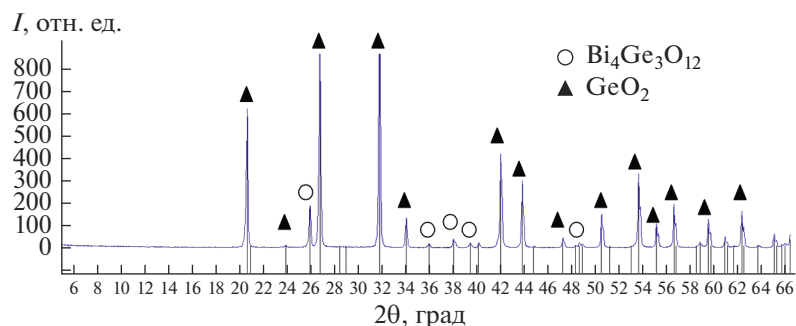


Рис. 8. Дифрактограмма образца, закаленного от  $1200^\circ\text{C}$  на платиновую подложку, подогретую до  $920^\circ\text{C}$ .

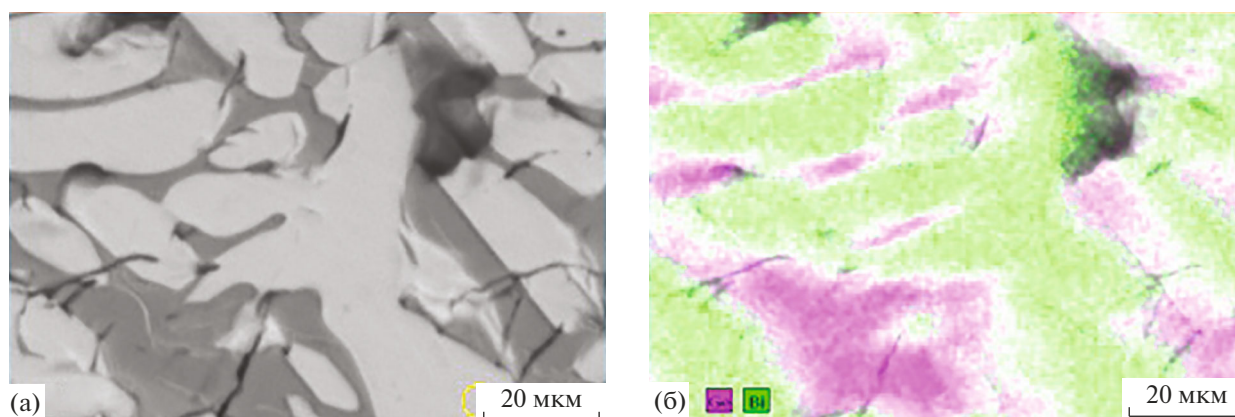


Рис. 9. РЭМ-изображение (а) и результаты ЛРСА (б) образца, закаленного от  $1200^\circ\text{C}$  на платиновую подложку, подогретую до  $920^\circ\text{C}$ .

Таким образом, присутствие едва различимых экзотермических пиков около  $801$  и  $818^\circ\text{C}$  с крайне небольшим выделением энергии объясняется тем, что большая часть соединения  $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$  к этому моменту уже распалась и при данных тем-

пературах происходит распад последних оставшихся в образце его объемов. Также эти процессы могут быть связаны и с возможными небольшими остатками аморфной составляющей. В пользу этой версии говорит и факт наличия метастабильной

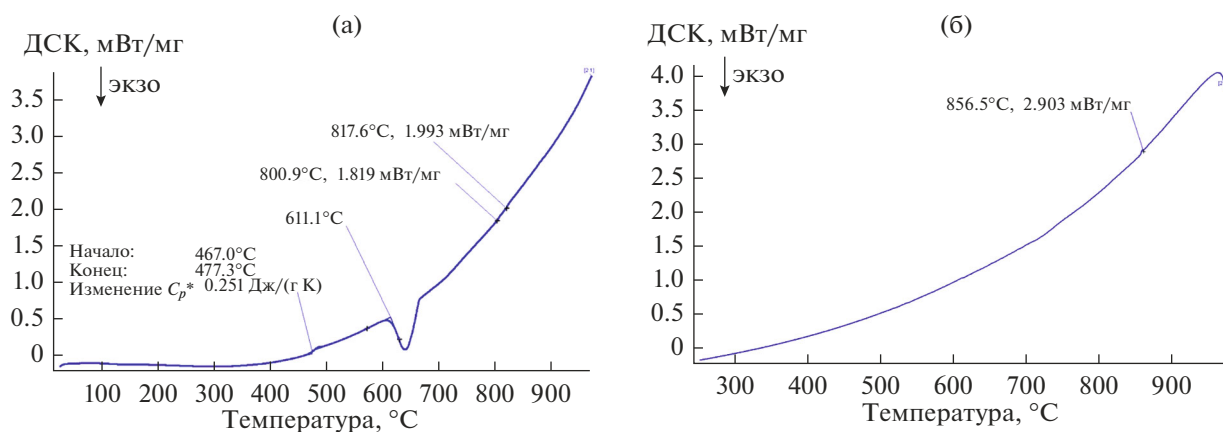


Рис. 10. Результаты термического анализа стекол, закаленных из расплава от  $1200^\circ\text{C}$ : скорость нагрева (а) и охлаждения (б)  $10 \text{ К}/\text{мин}$ .

**Таблица 2.** Фазовый состав стекла состава 1 : 3 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  :  $\text{GeO}_2$ ) после отжига при различных температурах и временах, а также в зависимости от вида образца

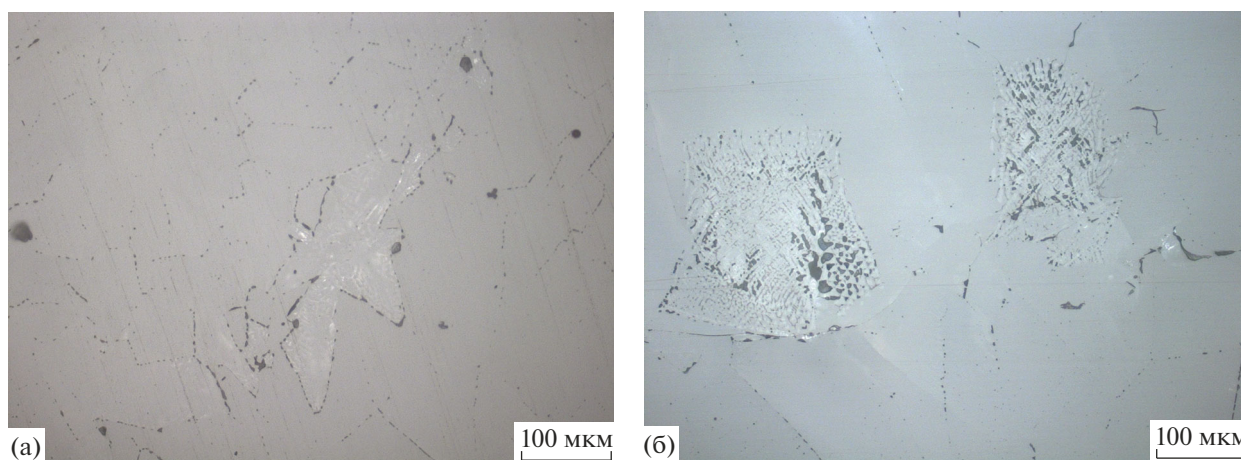
Режим	Температура отжига, °С	Время отжига, мин	Вид образца	Фазовый состав
1	670	40	Порошок	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (<2 мас. %)
2	670	180	Порошок	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (<1 мас. %)
3	940	30	Кусковой	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (<1 мас. %)
4	970	30	Кусковой	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (~2 мас. %)
6	950	40	Порошок	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (<1 мас. %)
7	950	180	Порошок	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (<1 мас. %)
8	950	360	Порошок	$\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$

фазы  $\eta$ - $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  в образце после кратковременных отжигов до очень высоких температур, намного превышающих температуру распада данного соединения (табл. 2, режимы 3, 4). Однако такое явление наблюдается только в кусковых образцах — предварительно перетертый (порошковый) материал уже не содержит метастабильной фазы (табл. 2, режимы 6, 7).

Для образцов, полученных по режимам 3, 4 (табл. 2, рис. 11), характерна неоднородная микроструктура. Основной объем состоит все же из однородных зерен, имеющих сложную многогранную форму с несплошной границей раздела в виде “точек”, которые при детальном рассмотрении с помощью РЭМ (рис. 12) оказываются микропорами. По микроструктуре эти образцы схожи с образцами  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ , полученными в работе [9] твердофазным синтезом. В отдельных участках микроструктуры хорошо заметны области со строе-

нием, схожим с дендритным (рис. 11б), в которых, по-видимому, и содержатся примесные фазы.

Мы считаем, что данные области неполного превращения — следствие микрогетерогенности, возникающей в расплаве при высоких температурах. В недавней работе [20] в области составов 1 : 1 мол. % системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  было обнаружено и подробно рассмотрено макрорасплаивание, которое удалось сохранить до комнатных температур закалкой расплава от 1100–1180°С. При более низких температурах начала охлаждения (1040°С и ниже) расплаивание зафиксировать не удавалось. Данное расплаивание является следствием полимеризации (поликонденсации) тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и связанного с ней процесса формирования элементов  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  в расплаве. Макрорасплаиванию, которое проявляется при повышении температуры, предшествует микрогетерогенность расплава при более низких температурах, которая не приводит к разделению расплава на слои.

**Рис. 11.** Микроструктура стекол состава 1 : 3 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  :  $\text{GeO}_2$ ), отожженных в течение 30 мин при температуре 940 (а), 970°С (б).

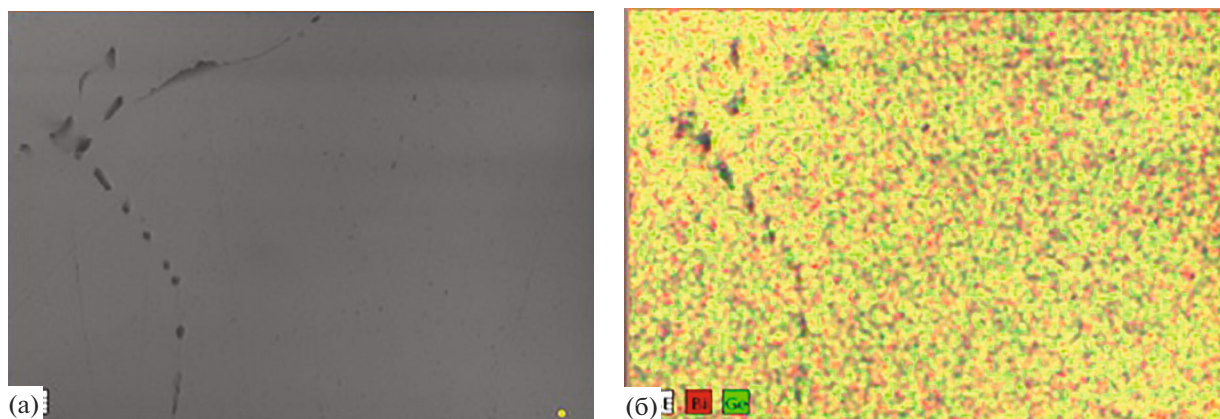


Рис. 12. РЭМ-изображения стекла состава 1 : 3 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ ), отожженного в течение 30 мин при температуре  $940^\circ\text{C}$  ( $\times 2000$ ): а – общий вид, б – картирование по распределению Bi и Ge.

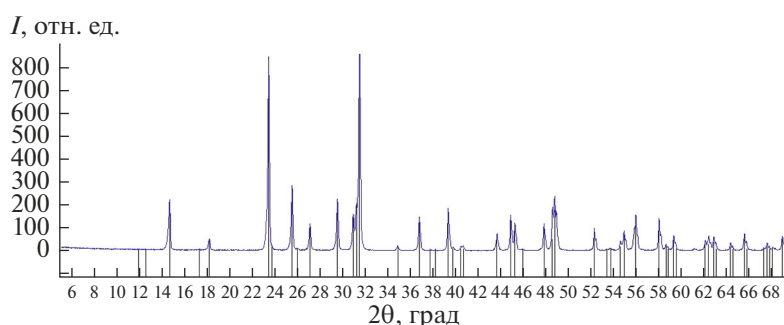
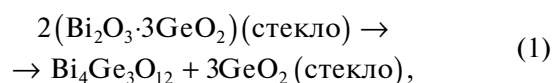


Рис. 13. Дифрактограмма стекла состава 1 : 3 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ ), отожженного в течение 360 мин при температуре  $950^\circ\text{C}$ .

Аналогичные процессы полимеризации протекают и в германатной системе, однако макро-расслаивания в ней на настоящий момент зафиксировать не удалось. Мы предполагаем, что закалка от температуры  $1200^\circ\text{C}$ , хоть и не приводит к макро-расслаиванию, однако может способствовать микрогетерогенности и, как следствие, – концентрационной неоднородности в закаленном стекле. При последующем отжиге в областях с пониженной концентрацией оксида германия могут образовываться другие, ближайšie, соединения, на формирование которых требуется меньше оксида германия, например  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . При этом следует учесть и промежуточное образование метастабильной фазы  $\eta\text{-Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ . Сам факт ее наличия в материале после отжига, пусть и в виде примеси (0.5 мас. % по данным РФА), говорит о сложном характере превращений, протекающих в твердом состоянии во время отжига стекол данного состава.

Все вышеперечисленные факты не совсем согласуются со схемой, предложенной в работе [12]. Согласно ей, формирование стабильного  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  из аморфного материала стехиометрического состава при температуре  $900^\circ\text{C}$  происходит за 48 ч и

идет в два этапа. Сначала из стекла образуется смесь из  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и аморфного оксида германия (1), а затем ее компоненты начинают взаимодействовать между собой с образованием  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  (2):



Однако в работе [13] не приведены результаты микроструктуры образцов после отжига, не учитывается возможная неоднородность стекла и совершенно не берется в расчет промежуточное метастабильное фазообразование.

При сравнении двух образцов, отожженных при температурах  $930, 970^\circ\text{C}$  в кусковом виде (табл. 2, режимы 3 и 4), с образцами, отожженными при температурах  $670, 950^\circ\text{C}$  в порошкообразном состоянии (табл. 2, режимы 1, 6), не выявлено заметного влияния степени дисперсности на скорость и полноту протекания реакции. После 30–40 мин выдержки образцы показывают примерно одинаковый процент образования  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  – 98–99 мас. %. Это говорит о том, что фазовые пе-

реходы, протекающие в стекле при отжиге, носят объемный, а не поверхностный характер.

Увеличение же продолжительности отжига до 6 ч (табл. 2, режим 8) и предварительное измельчение стекла перед термической обработкой приводят к получению чистого германата висмута со структурой бенитоита (рис. 13).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность ускоренного получения соединения  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  из предварительно синтезированного аморфного материала (стекла) с помощью термической обработки в твердом состоянии. Отжиг при температурах  $670^\circ\text{C}$  и выше в течение рекордно короткого времени (30 мин) способствует переходу аморфного материала в стабильный  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  на 98–99 мас. %, по данным рентгенофазового анализа, с незначительным содержанием в образце двух примесных фаз: метастабильной  $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$  и стабильной  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Метастабильная фаза  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  присутствует в отожженных кусковых и порошкообразных образцах при низких температурах отжига ( $670^\circ\text{C}$ ) и только в кусковых образцах при высоких температурах ( $940\text{--}970^\circ\text{C}$ ).

Показано, что повышение температуры отжига до  $950^\circ\text{C}$ , а также увеличение времени выдержки до 360 мин приводит к полному переходу стекла в  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ .

Полученные результаты могут быть использованы для синтеза поликристаллического  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  в качестве исходной шихты для выращивания монокристаллов, что имеет важное научное и практическое значение.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grabmaier B.C., Hanssuhl S., Klufers P.* Crystal Growth, Structure and Physical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  // *Z. Kristallogr.* 1979. V. 149. № 341.

P. 261–267.

<https://doi.org/10.1524/zkri.1979.149.3-4.261>

2. *Zaldo C., Contreras L., Arizmendi L., Dieguez E.* Optical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  Single Crystals X-Ray Irradiation Effects // *Phys. Status Solidi.* 1989. V. 114. № 1. P. 397–405.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2211140142>
3. *Timmermans C.W.M., Boen O., Blasse G.* The Luminescence of  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  // *Solid State Commun.* 1982. V. 42. № 7. P. 505–507.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(82\)90630-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90630-5)
4. *Timmermans C.W.M., Blasse G.* The Luminescence of Some Oxidic Bismuth and Lead Compounds // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 52. № 3. P. 222–232.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90005-7)
5. *Бордун О.М., Кухарский И.И., Антонюк В.Г.* Люминесценция тонких пленок германата висмута со структурой эвлитина и бенитоита // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2005. Т. 72. № 3. С. 377–380.
6. *Bordun O.M., Kukharskii I.I., Gaidai S.I.* Thermally Stimulated Luminescence of Bismuth Germanate Ceramics with The Benitoite, Eulitine, and Sillenite Structures // *J. Appl. Spectrosc.* 2008. V. 75. № 3. P. 379–384.
7. *Sekita M.* Emission and Excitation Spectra of  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ :  $\text{Eu}^{3+}$  // *J. Lumin.* 1981. V. 22. № 4. P. 335–347.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(81\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90011-9)
8. *Каминский А.А., Саркисов С.Э., Майер А.А., Ломонов В.А., Асафов Д.В., Закашной П.Н.* Выращивание и спектрально-люминесцентные свойства гексагональных кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9\text{-Nd}^{3+}$  // *Изв. АН СССР. Неорганич. материалы.* 1983. Т. 19. № 7. С. 1148–1157.
9. *Xing-Hua Ma, Sang-Hyo Kweon, Sahn Nahm, Chong-Yun Kang, Seok-Jin Yoon, Young-Sik Kim.* Synthesis and Microwave Dielectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$  Ceramics for Application as Advanced Ceramic Substrate // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 605–610.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.037>
10. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
11. *Corsmit G., Van Driel M.A., Elsenaar R.J. et al.* Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds // *J. Cryst. Growth.* 1986. V. 75. P. 551–560.
12. *Dimesso L., Gnappi G., Montenero A., Fabeni P., Pazzi G.P.* The Crystallization Behaviour of Bismuth Germanate Glasses // *J. Macromol. Sci.* 1991. V. 26. P. 4215–4219.  
<https://doi.org/10.1007/BF00553513>
13. *Жереб В.П., Скориков В.М.* Влияние метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений с оксидом висмута. // *Неорганич. материалы.* 2003. Т. 39. № 11. С. 1365–1372.
14. *Новоселов И.И., Макаров И.В., Федотов В.А., Иванникова Н.В., Шубин Ю.В.* Синтез оксидной висмутгерманиевой шихты для выращивания монокристаллов // *Неорганич. материалы.* 2013. Т. 49. № 4. С. 429–433.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13030135>

15. *Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М.* Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  при различных условиях охлаждения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060162>
16. *Майер А.А., Фомченков Л.П., Горащенко Н.Г., Грачева Н.А.* Исследование высокотемпературного синтеза соединений висмута со структурой силленита // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1973. Т. 76. С. 85–89.
17. *Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Yasinskiy A.S., Mazurova E.V., Bundin M.P., Samoilo A.S., Bespalov 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. P. 721–722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.043>
18. *Жереб В.П., Бермешев Т.В.* Способ получения германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  методом литья: Патент № 2753671. Опубликовано: 19.08.2021, БИ № 23.
19. *Жереб В.П., Бермешев Т.В.* Способ получения германата висмута  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  методом литья: Патент № 2753672. Опубликовано: 19.08.2021. БИ № 23.
20. *Жереб В.П., Бермешев Т.В., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И.* Расплавление в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1462–1470.

УДК 535.71

## ИК-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИМЕСНОГО МОНОКАТИОНА ВИСМУТА В СМЕШАННЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. Н. Романов<sup>1</sup>, \*, Е. В. Хаула<sup>1</sup>, А. А. Костюков<sup>2</sup>,  
А. Е. Егоров<sup>2</sup>, В. А. Кузьмин<sup>2</sup>, В. Н. Корчак<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской  
академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 24.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Кристаллизацией расплава соответствующего состава получены поликристаллические образцы смешанных циклотрифосфатов  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ , содержащие примесные монокаатионы висмута  $\text{Bi}^{3+}$ . Присутствие примеси  $\text{Bi}^{3+}$  обуславливает наличие во всех образцах интенсивной широкополосной фотолюминесценции в ближнем ИК-диапазоне. Показано, что вид спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции определяется природой щелочноземельного катиона в составе циклотрифосфата, а также симметрией локального окружения иона  $\text{Bi}^{3+}$  в предположении, что этот примесный ион изоморфно замещает катион щелочного металла в решетке циклотрифосфата. Характерное время затухания фотолюминесценции также определяется симметрией локального окружения  $\text{Bi}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, субвалентный катион висмута, одновалентный висмут, кристаллические метафосфаты, спектроскопия примесных катионов металлов

DOI: 10.31857/S0002337X22120107

### ВВЕДЕНИЕ

Долгоживущая широкополосная фотолюминесценция (ФЛ) в ближнем ИК (БИК) диапазоне висмутсодержащих стекол на основе  $\text{SiO}_2$  была обнаружена в начале XXI века [1, 2]. Она до сих пор привлекает пристальное внимание исследователей, поскольку полоса ФЛ соответствует окну прозрачности кварцевых волоконных световодов. Долгое время оставалось неясной природа центров БИК ФЛ в таких стеклах. Для выяснения строения активного излучающего центра, а также с прикладными целями были получены висмутсодержащие стекла различного состава: силикатные [1–3], боратные [4, 5], фосфатные [5–7], германатные [8–11], халькогенидные [12, 13], галогенидные [14, 15]. В результате изучения подобных материалов был сделан вывод о множественности БИК ФЛ-центров в них и показано, что эти центры представляют собой низковалентные катионы висмута – монокаатион  $\text{Bi}^{3+}$  и поликаатионы, образующиеся при агрегации монокаатиона. Выявленная способность монокаатиона  $\text{Bi}^{3+}$  к агрегации,

обуславливающая множественность излучающих центров и наличие кластерных висмутсодержащих центров, ответственных за оптические потери [16–18], является недостатком висмутсодержащих стекол, затрудняющим их использование в качестве активной среды лазера или оптического усилителя. Чтобы предотвратить агрегацию, необходимо использовать стекла с очень низким уровнем легирования, что в свою очередь требует большого оптического пути для получения достаточного усиления оптического сигнала. Подобные требования можно удовлетворить в рамках волоконного лазера, который является, по сути, единственным вариантом реализации твердотельного висмутового лазера на сегодняшний день. Другим способом предотвращения образования поликаатионов висмута в оптической среде могло бы стать использование в качестве такой среды кристаллического материала, в состав которого монокаатион  $\text{Bi}^{3+}$  входит в виде изоморфной примеси. При этом включение в состав кристалла продуктов его агрегации – поликаатионов висмута – будет стерически затруднено. Исходя из оценки вели-

чины кристаллического радиуса иона  $\text{Bi}^+$  (1.77 Å, к. ч. 8 [19]) можно предположить, что он должен изоморфно (и изовалентно) замещать большие по размеру катионы щелочных металлов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [19]. Следуя этому предположению, были получены многочисленные кристаллические фазы галогенидов на основе катионов щелочных металлов с изоморфной примесью монокациона висмута:  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{KAlCl}_4$ ,  $\text{RbAlCl}_4$ ,  $\text{CsAlCl}_4$ ,  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{KCdCl}_3$ ,  $\text{RbCdCl}_3$ ,  $\text{RbY}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{CsCdCl}_3$ ,  $\text{CsCdBr}_3$  [20–27]. При этом два последних материала были получены также в виде монокристаллов. Помимо галогенидов, было продемонстрировано вхождение изоморфной примеси  $\text{Bi}^+$  в решетку циклотрифосфата  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  [28]. Этот материал интересен тем, что кристаллизуется из расплава, близкого по составу к стехиометрическому, причем расплав характеризуется высокой кислотностью из-за значительного содержания в нем оксида фосфора. Высокая кислотность расплава является необходимым условием для образования в нем значительной концентрации монокационов  $\text{Bi}^+$ , например, по реакции синпропорционирования:  $2\text{Bi}^0 + \text{Bi}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Bi}^+$  [5]. Иными словами, в кислотной среде равновесие в этой реакции в большой степени смещается в сторону образования монокациона. Помимо  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ , известно большое количество смешанных циклотрифосфатов щелочных металлов общей формулы  $A^I\text{B}^{II}\text{P}_3\text{O}_9$ , где  $A^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $B^{II} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$  [29, 30]. Все они кристаллизуются по типу бенитоита в решетках гексагональной, ромбической и моноклинной сингоний. Было бы интересно на примере ряда подобных фаз изучить влияние кристаллической матрицы на спектральные и фотофизические свойства примесного монокациона  $\text{Bi}^+$ . Такое исследование особенно интересно, поскольку монокацион  $\text{Bi}^+$  имеет уникальную для оптического центра электронную конфигурацию с открытой  $p$ -оболочкой:  $6p^2$ . Обычно ионы с незаполненной  $p$ -оболочкой неустойчивы, но для такого тяжелого металла, как висмут, сильное спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению  $6p$ -оболочки на две, соответствующие спинорам  $6p_{1/2}$  (ниже по энергии) и  $6p_{3/2}$  (выше по энергии). Случай монокациона висмута  $\text{Bi}^+$  соответствует конфигурации с закрытой нижней спинорной подоболочкой  $6p_{1/2}$ , на которой размещены два электрона:  $6p_{1/2}^2$ . Таким образом, релятивистские эффекты, существенные для химии тяжелых элементов, приводят к относительной стабилизации степени окисления  $1+$  для висмута [31]. Релятивистская стабилизация монокациона должна быть еще более выражена в случае сверхтяжелого аналога висмута – элемента 115 (эка-висмута, московия), для которого монока-

цион имеет строение  $7p_{1/2}^2$  и является, по-видимому, наиболее химически устойчивым катионом этого элемента [31, 32]. Химические и фотофизические свойства сверхтяжелых элементов пока не изучены, поэтому исследование монокациона  $\text{Bi}^+$  как модельной системы может пролить свет на особенности их химии. В целом, на сегодняшний день оптические свойства примесных центров с электронной конфигурацией  $p_{1/2}^2$  изучены недостаточно.

Цель данной работы – сравнительное исследование БИК ФЛ примесного монокациона  $\text{Bi}^+$  в составе ряда циклотрифосфатов, относящихся к различной сингонии: гексагональной ( $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ ) и ромбической ( $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ ). Такая работа, помимо чисто академического интереса, может иметь и прикладное значение, связанное с возможным применением полученных материалов в качестве активной среды лазеров и оптических усилителей, а также БИК-люминесцентных меток.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все образцы циклотрифосфатов, содержащих примесь оптически-активного монокациона  $\text{Bi}^+$ , были получены в виде поликристаллической керамики, образующейся в результате медленной кристаллизации расплава. Состав исходной шихты для приготовления расплава в случае каждого образца представлен в табл. 1. Количество шихты для типичной процедуры приготовления составляло 10–20 г.

Компоненты шихты (за исключением тех, что содержат висмут) перетирались в ступке, затем медленно (чтобы избежать вспучивания выделяющимися газообразными продуктами, скорость подъема температуры 1–2°C/мин) нагревались до 350°C на воздухе в стеклоглуперодном тигле, выдерживали 1 ч при этой температуре и перетирались еще раз. Полученный материал нагревался в фарфоровом тигле на воздухе до 700°C и выдерживался при этой температуре 2 ч. В шихту добавлялись оксид висмута и металлический висмут, после чего она еще раз перетиралась, помещалась в корундовый тигель, накрытый крышкой, и нагревалась до 1000°C в среде инертного газа. При этой температуре происходило плавление шихты, причем образовавшийся расплав несколько раз гомогенизировался вращательными движениями тигля. В результате оксид висмута (III) и металлический висмут растворялись в расплаве и реагировали по реакции синпропорционирования с образованием низковалентных катионов висмута, окрашивающих расплав. После выдерживания в течение 30 мин при 1000°C расплав быстро охлаждался до температуры начала кристаллизации ( $t_1$ , указана для каждого образца в табл. 1).



**Таблица 1.** Состав исходной шихты и условия приготовления образцов циклотрифосфатов, легированных висмутом

Целевая фаза	Состав шихты (мол. доли)	Температура начала кристаллизации ( $t_1$ ), °C	Конечная температура кристаллизации ( $t_2$ ), °C
KMgP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	KPO <sub>3</sub> – 1 Mg(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	830	630
KCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	KPO <sub>3</sub> – 1 CaCO <sub>3</sub> – 1 NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	800	600
RbMgP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 1 Mg(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 2 NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.03 Bi(металл) – 0.003	820	620
RbCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 1 CaCO <sub>3</sub> – 2 NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.03 Bi(металл) – 0.003	820	620
CsCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 1 CaCO <sub>3</sub> – 1 NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 2 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	820	620
CsSrP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	CsH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> – 1 Sr(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 1 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.015 Bi(металл) – 0.0015	820	650

При этой температуре в расплав вносилась кристаллическая затравка, после чего он в течение 2 ч остывал до конечной температуры кристаллизации ( $t_2$ , см. табл. 1). Далее закристаллизованный образец извлекался из печи и быстро остывал на воздухе до комнатной температуры. Без внесения затравки расплав не кристаллизуется и застывает при понижении температуры в прозрачное стекло. В качестве затравки можно использовать небольшой фрагмент аналогичной фазы или иного циклотрифосфата.

Фазовый состав получившихся образцов определялся методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Спектры фотолюминесценции в БИК-диапазоне регистрировались при помощи спектро-

метра SDH-IV (Solar LS), оснащенного линейным InGaAs-сенсором G9212-512 (Hamamatsu). Для возбуждения БИК ФЛ использовался набор компактных лазерных модулей с длиной волны излучения 532 и 635 нм. Спектры возбуждения ФЛ регистрировались при помощи перестраиваемого источника излучения, на основе галогенной лампы Osram HLX 64640 Xenophot 150W, модулятора излучения SR540 (Stanford Research Systems) и управляемого ПК монохроматора МДР-206 (ЛОМО). ФЛ образцов регистрировалась при этом с помощью InGaAs-фотоприемника (производство ОАО “Полюс”), сигнал с которого подавался на синхронный усилитель SR830 (Stanford Research Systems), куда также приходил опорный сигнал с модулятора излучения. После синхронного усилителя сигнал поступал на АЦП, управляемый ПК, где происходило накопление спектральных данных. Для

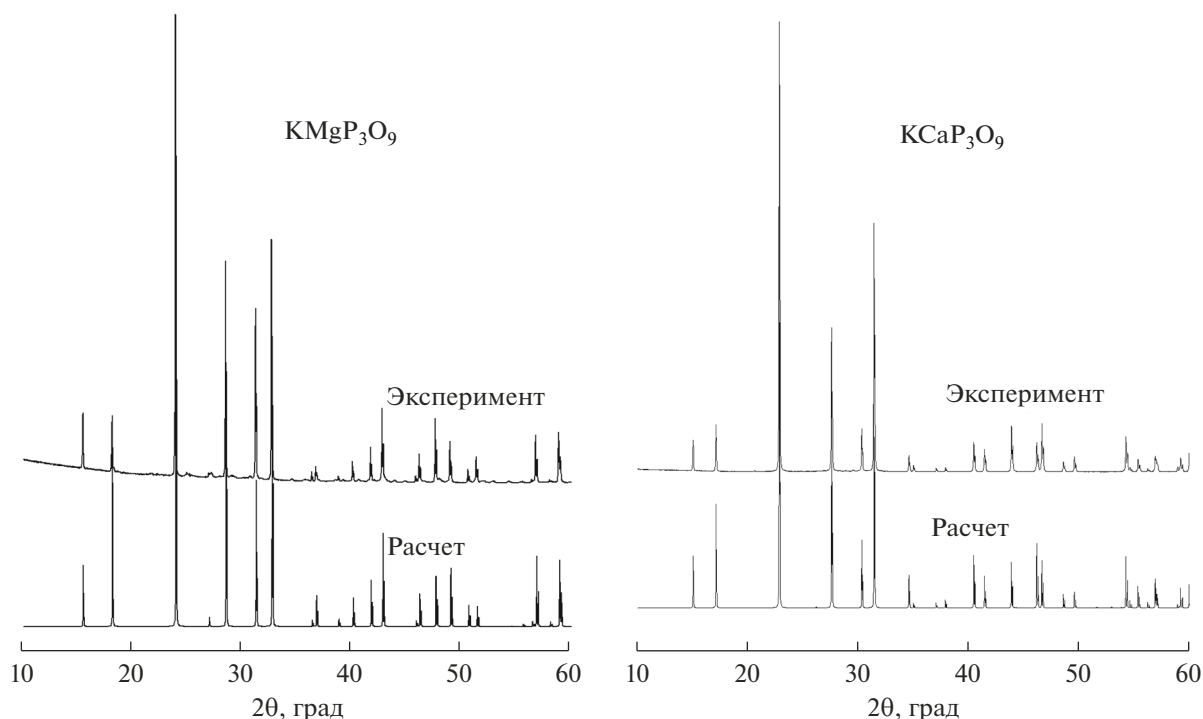


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов гексагональных циклотрифосфатов  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ , содержащих примесь висмута.

выделения необходимой полосы ФЛ использовались интерференционные фильтры производства Thorlabs и Edmund Optics.

Полученные спектры корректировались с учетом кривых спектральной чувствительности фотоприемника (спектры ФЛ) и испускания источника возбуждения ФЛ (спектры возбуждения ФЛ). Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ регистрировались при 77 и 300 К.

Методика регистрации кинетических кривых затухания БИК ФЛ после импульсного возбуждения была описана нами ранее [33]. Для возбуждения ФЛ использовалось сфокусированное излучение лазерного диода (длина волны излучения 635, 660 нм), модулированное в виде последовательности прямоугольных импульсов большой скважности. Температурная зависимость характерного времени затухания ФЛ изучалась для образца  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  при помощи спектрофлуорометра Picoquant Fluotime 300, оборудованного криостатом Unisoku CoolSpeK USP-203.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены порошковые дифрактограммы полученных образцов висмутсодержащих циклотрифосфатов наряду с эталонными дифрактограммами. Эталонные дифрактограммы были рассчитаны при помощи программы Visualize исходя из известных трехмерных струк-

тур кристаллической ячейки [30, 34]. Хорошее соответствие экспериментальных и эталонных дифрактограмм доказывает, что во всех случаях были получены целевые фазы циклотрифосфатов без заметного количества посторонних примесей. Можно отметить небольшое систематическое смещение рефлексов на экспериментальных дифрактограммах (относительно рассчитанных) в сторону меньших углов. Это свидетельствует о расширении элементарной ячейки циклотрифосфатов при легировании висмутом.

Все полученные образцы демонстрируют интенсивную ФЛ в БИК-диапазоне. На рис. 4–6 представлены спектры ФЛ изучаемых фаз циклотрифосфатов при комнатной температуре и при 77 К.

Из представленных на рис. 4–6 данных видно, что при комнатной температуре, а также при 77 К, основным фактором, определяющим положение максимума полосы БИК ФЛ и ее ширину, является природа щелочноземельного катиона в составе циклотрифосфата. При этом в ряду  $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}$  происходят последовательный длинноволновый сдвиг максимума полосы ФЛ и ее уширение, что может объясняться увеличением параметра Хуанга–Риса для оптического перехода в ионе  $\text{Vi}^+$  между нижним возбужденным уровнем (возникающим при расщеплении кристаллическим полем терма  $^3P_1$ ) и основным энергетическим уровнем

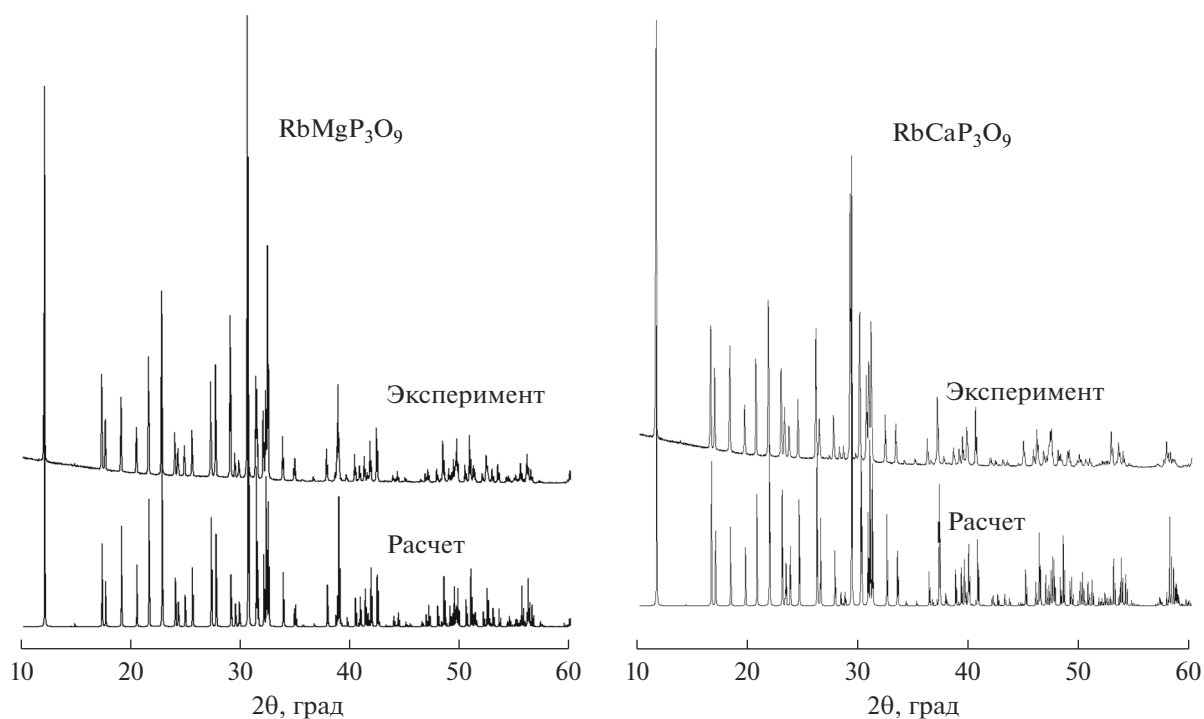


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов ромбических циклотрифосфатов  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ , содержащих примесь висмута.

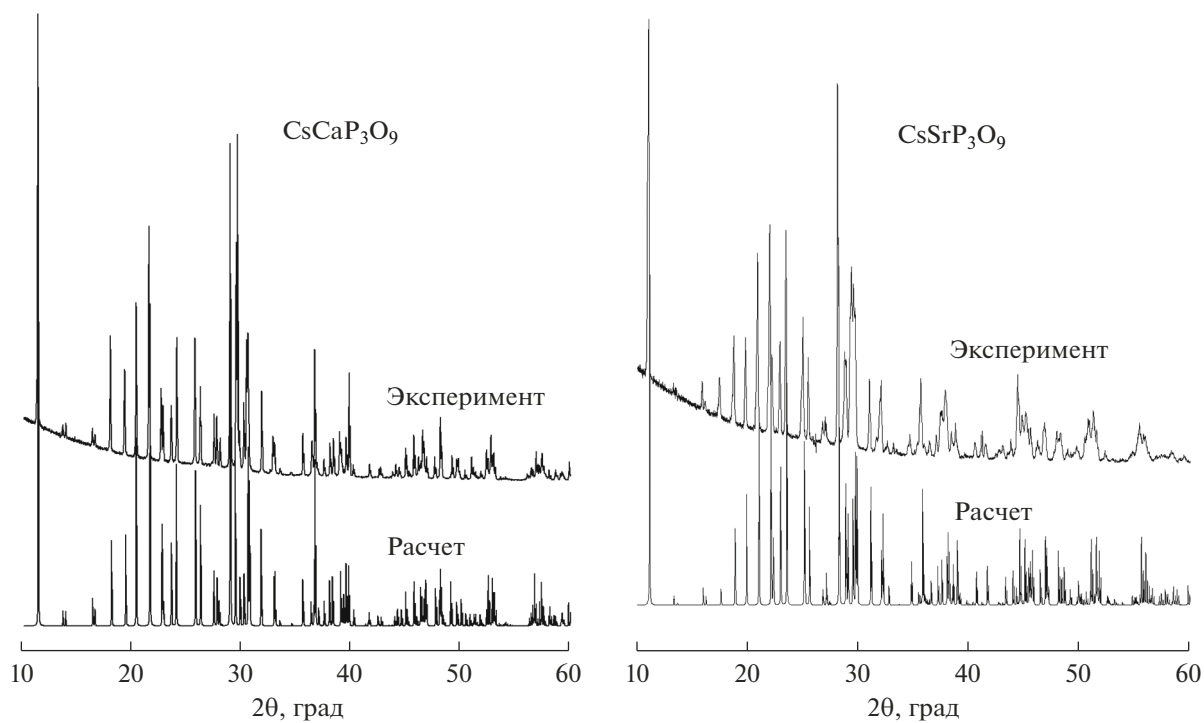
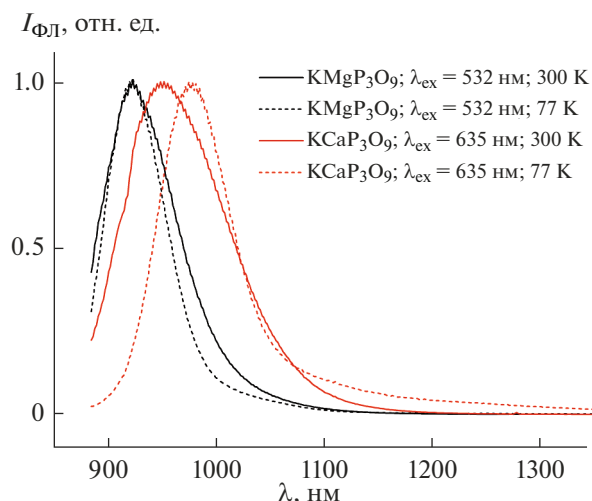
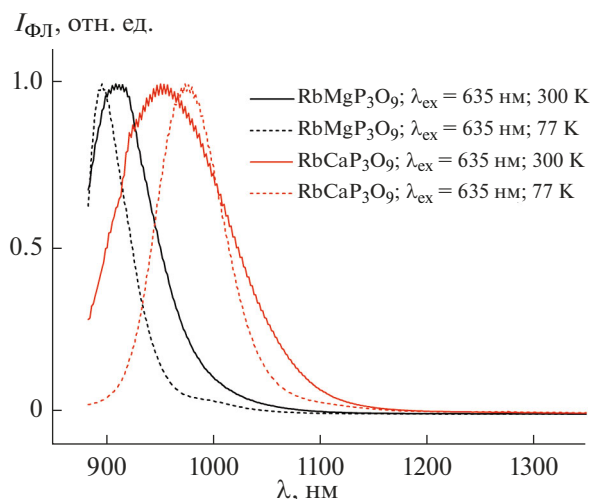


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы образцов ромбических циклотрифосфатов  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$  и  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ , содержащих примесь висмута.



**Рис. 4.** Спектры ФЛ циклотрифосфатов  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ , содержащих изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^+$  (для каждого спектра указана длина волны возбуждения ФЛ).



**Рис. 5.** Спектры ФЛ циклотрифосфатов  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ , содержащих изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^+$  (для каждого спектра указана длина волны возбуждения ФЛ).

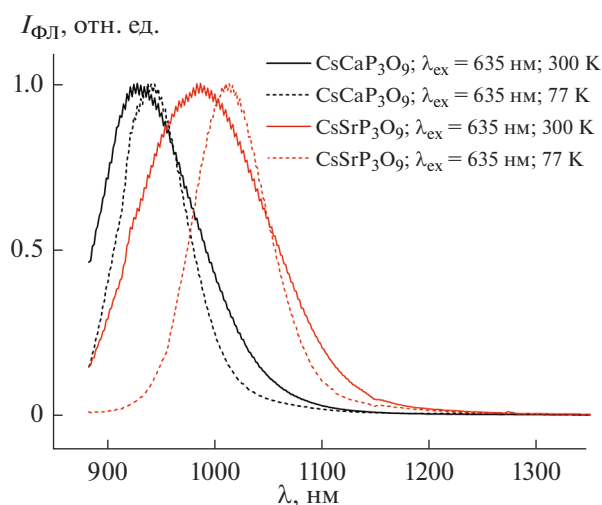
${}^3P_0$  (рис. 7). Этот переход определяет ФЛ в примесном ионе  $\text{Bi}^+$ .

Для изучаемых висмутсодержащих циклотрифосфатов были получены спектры возбуждения ФЛ, показанные на рис. 8–10.

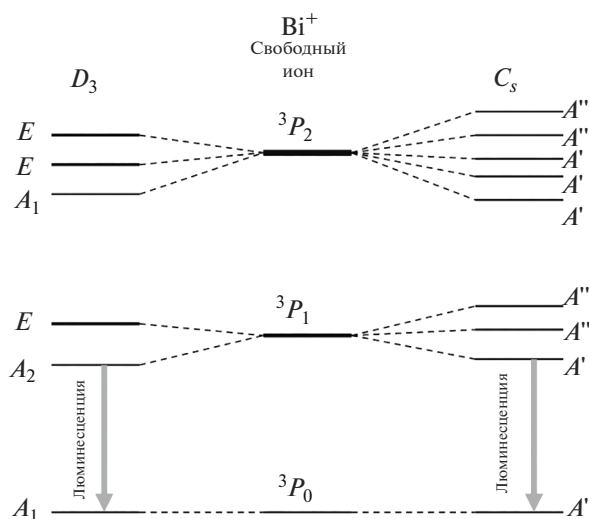
Интересно рассмотреть полученные спектры возбуждения ФЛ в связи с сингонией соответствующей кристаллической фазы и симметрией локального окружения примесного иона висмута. При этом мы полагаем, что оптически-активные примесные ионы  $\text{Bi}^+$  входят в решетку изучаемых циклотрифосфатов, изоморфно замещая катионы щелочных металлов. Исследуемые фазы относятся к гексагональной ( $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ ) и ромбической ( $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ ) сингониям. Из сравнения данных, представленных на рис. 8–10, разница в общем виде спектров возбуждения ФЛ для этих двух случаев довольно очевидна. В спектрах гексагональных висмутсодержащих фаз  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$  (рис. 8) доминирует одна “коротковолновая” полоса при 550–600 нм, сопровождаемая сравнительно слабыми “длинноволновыми” полосами в диапазоне 650–750 нм. В то же время, для ромбических фаз характерно наличие двух сильных полос примерно равной интенсивности в области коротких и длинных волн, также сопровождаемых более слабыми полосами. При этом конкретный состав фазы конечно оказывает некоторое влияние на положение спектральных полос, однако общий вид спектра достаточно хорошо сохраняется в пределах всех кристаллических фаз, относящихся к одной сингонии. Можно отметить общее уширение спектральных полос (как при комнатной температуре,

так и при 77 К) в ряду  $\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Sr}$ , что особенно очевидно в случае фазы  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$  (рис. 10).

Для ромбических фаз  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$  понижение температуры при регистрации ФЛ не приводит к существенному изменению вида спектра возбуждения ФЛ, однако отдельные спектральные особенности при низкой температуре разрешаются лучше. В кристаллах данной сингонии локальное окружение оптически-активного иона  $\text{Bi}^+$  (в позиции щелочного металла) характеризуется симметрией  $C_s$  (рис. 11).



**Рис. 6.** Спектры ФЛ циклотрифосфатов  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$  и  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ , содержащих изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^+$  (для каждого спектра указана длина волны возбуждения ФЛ).

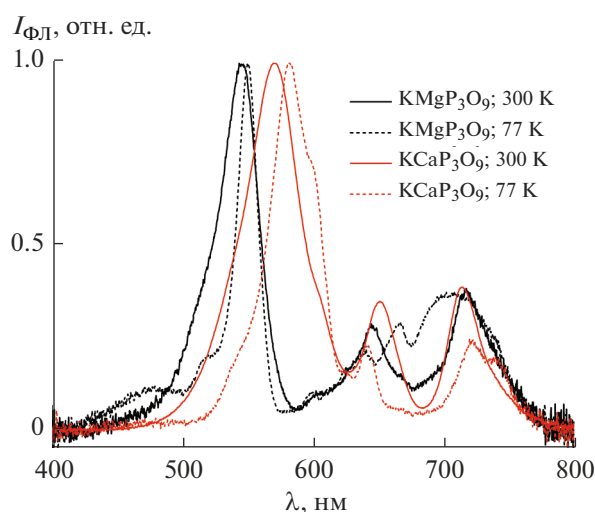


**Рис. 7.** Энергетические уровни иона  $\text{Bi}^{3+}$  в свободном пространстве и при наличии кристаллического поля, характеризуемого точечными группами симметрии  $D_3$  и  $C_s$ ; относительное расположение уровней, образующихся при расщеплении кристаллическим полем вырожденных мультиплетов  ${}^3P_1$  и  ${}^3P_2$ , показано условно.

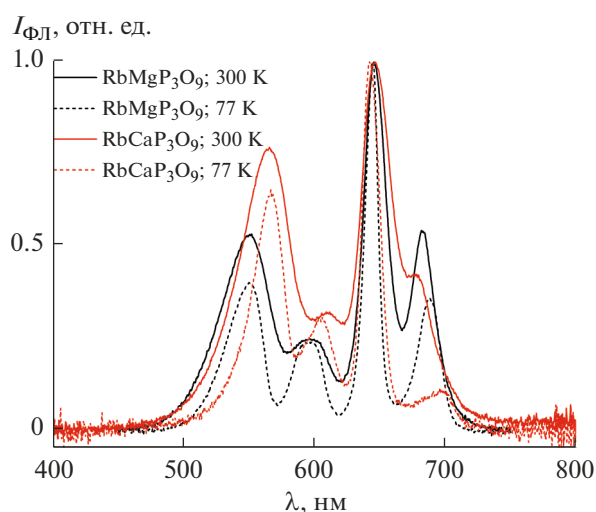
В таком локальном окружении монокациона  $\text{Bi}^{3+}$  его пятикратно вырожденное возбужденное состояние  ${}^3P_2$  расщепляется кристаллическим полем на 5 отдельных подуровней (полное снятие вырождения, рис. 7). Оптические переходы в монокационе  $\text{Bi}^{3+}$  с основного электронного состояния  ${}^3P_0$  на подуровни, образующиеся в результате расщепления термина  ${}^3P_2$ , лежат в видимой области спектра и формируют, таким образом, изучаемые

нами спектры возбуждения ФЛ. Оптические переходы на все 5 подуровней термина  ${}^3P_2$  разрешены правилами отбора, поэтому можно ожидать до 5 отдельных полос в полученных спектрах возбуждения. Для фазы  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ , в спектрах которой ширина полос наименьшая, все 5 полос можно наблюдать. В других случаях число спектрально-разрешенных полос меньше 5, по-видимому, из-за наложения широких полос друг на друга.

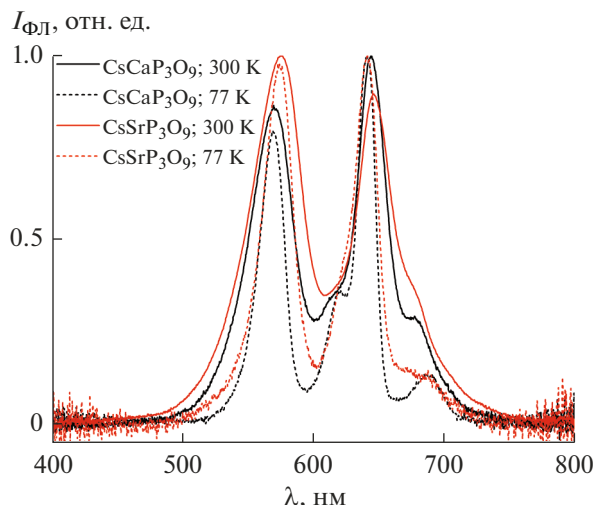
В случае гексагональных фаз  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$  локальное окружение иона  $\text{Bi}^{3+}$  характеризуется аксиальной симметрией, описываемой точечной группой  $D_3$  (рис. 11). В таком поле возбужденный терм  ${}^3P_2$  расщепляется на 3 подуровня, два из которых вырождены ( $E$ -состояния, рис. 7). По-видимому, три основные полосы в спектрах возбуждения ФЛ висмутсодержащих фаз  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$  соответствуют переходам с основного электронного состояния  ${}^3P_0$  на 3 подуровня  ${}^3P_2$ -состояния. При 77 К становится очевидной сложная структура полос. Сложность спектров объясняется, скорее всего, проявлением эффекта Яна–Теллера в оптических переходах на вырожденные  $E$ -состояния [35]. Так, в случае фазы  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$  структура полосы в районе 700 нм хорошо укладывается в теоретический профиль, характерный для переходов в ян-теллеровское состояние с большим параметром расщепления (ян-теллеровское расщепление порядка нескольких сотен единиц колебательного кванта). При этом отдельные пики на коротковолновом крыле полосы можно интерпретировать как резонансы Слончевского [35]. До сих пор оптические центры с таким огромным ян-теллеровским расщеплением были неизвестны, поэто-



**Рис. 8.** Спектры возбуждения ФЛ циклотрифосфатов  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ , содержащих изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (диапазон регистрации ФЛ 900–1000 нм).



**Рис. 9.** Спектры возбуждения ФЛ циклотрифосфатов  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ , содержащих изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (диапазон регистрации ФЛ 850–950 нм в случае  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  и 900–1000 нм в случае  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ ).



**Рис. 10.** Спектры возбуждения ФЛ циклотрифосфатов  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$  и  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ , содержащих изоморфную примесь ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (диапазон регистрации ФЛ 900–1000 нм в случае  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$  и 900–1100 нм в случае  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ ).

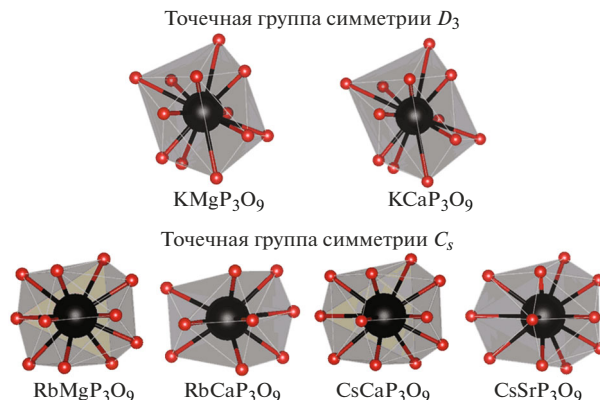
му возможность их наблюдения в наших экспериментах является интригующей, хотя и требующей дополнительного обоснования.

Для полученных образцов циклотрифосфатов, содержащих примесь  $\text{Bi}^{3+}$ , была изучена также кинетика затухания ФЛ в условиях импульсного фотовозбуждения при комнатной температуре. Для всех исследованных образцов затухание ФЛ может быть хорошо описано одной экспонентой, что подтверждает наличие единственного типа излучающего центра во всех полученных материалах. Для гексагональных фаз характерное время затухания оказалось довольно большим – 1.449 мс для  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$  и 1.431 мс для  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$  (рис. 12). Для ромбических фаз с менее симметричным окружением примесного иона  $\text{Bi}^{3+}$  характерное время затухания ФЛ оказалось значительно меньше: 0.525 мс для  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ , 0.812 мс для  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ , 0.615 мс для  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$  и 0.660 мс для  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$  (рис. 13).

В этом случае меньшее характерное время указывает, по-видимому, на сравнительно большую силу осциллятора для оптических переходов в ионе  $\text{Bi}^{3+}$ , что и нужно ожидать при их расположении в менее симметричном локальном окружении. Полученные значения для характерного времени затухания БИК ФЛ монокациона висмута в образцах циклотрифосфатов хорошо соответствуют величинам, известным для  $\text{Bi}^{3+}$  в кристаллах смешанных галогенидов и стеклах [3–26].

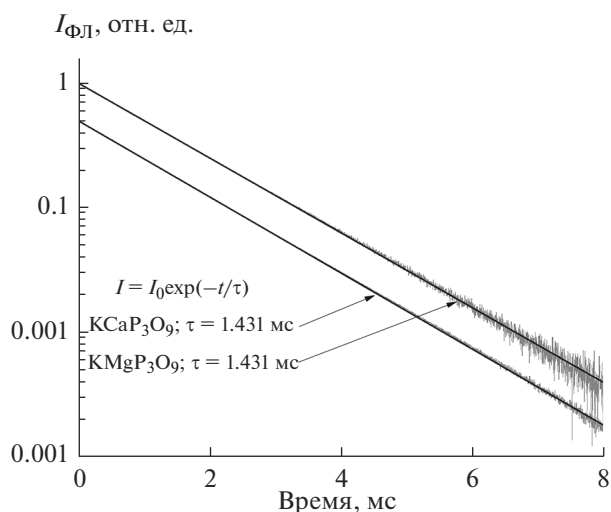
Была определена также температурная зависимость характерного времени затухания БИК ФЛ для легированной висмутом фазы  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  (рис. 14).

Исходя из представленных на рис. 14 данных можно сделать вывод о сравнительно небольшом

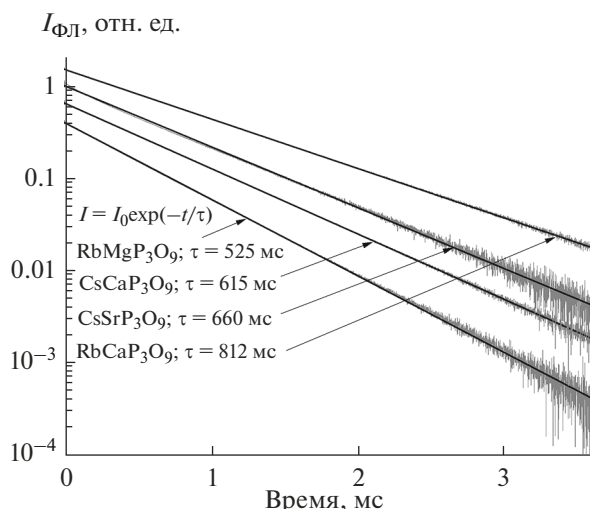


**Рис. 11.** Первая координационная сфера иона  $\text{Bi}^{3+}$  в различных циклотрифосфатах с указанием точечной группы симметрии; предполагается, что монокацион  $\text{Bi}^{3+}$  изоморфно замещает катионы щелочного металла.

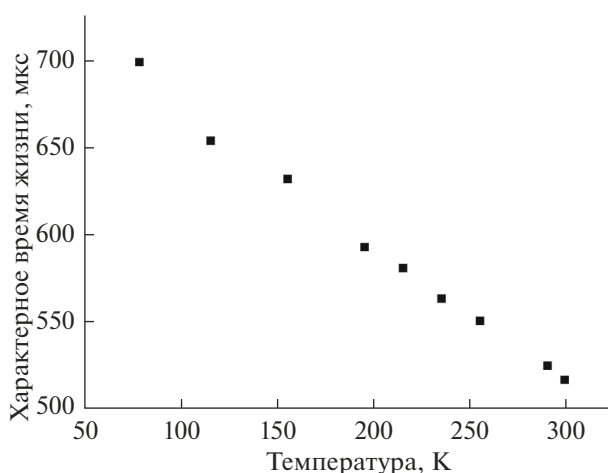
сокращении характерного времени затухания ФЛ при комнатной температуре по сравнению с 77 К. Если экстраполировать зависимость на рис. 14 на 0 К и принять, что при этой температуре время жизни определяется только излучательным переходом, то можно оценить квантовый выход при 300 К  $\Phi = 68\%$ . Это достаточно большая величина, чтобы можно было говорить о возможности применения  $\text{Bi}^{3+} : \text{RbMgP}_3\text{O}_9$  в качестве активной среды лазера или оптического усилителя. Основной проблемой, стоящей на пути создания соответствующих материалов, является трудность получения больших и качественных монокристаллических об-



**Рис. 12.** Кинетические кривые затухания ФЛ висмут-содержащих циклотрифосфатов  $\text{KMgP}_3\text{O}_9$  и  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$ ; показана также аппроксимация экспериментальных данных простой экспоненциальной зависимостью с указанием характерного времени затухания (для наглядности кривые для разных образцов показаны со смещением).



**Рис. 13.** Кинетические кривые затухания ФЛ висмутсодержащих циклотрифосфатов  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{RbCaP}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CsCaP}_3\text{O}_9$  и  $\text{CsSrP}_3\text{O}_9$ ; показана также аппроксимация экспериментальных данных простой экспоненциальной зависимостью с указанием характерного времени затухания (для наглядности кривые для разных образцов показаны со смещением).



**Рис. 14.** Температурная зависимость характерного времени затухания БИК ФЛ в висмутсодержащей фазе  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$ .

разцов, что связано с высокой коррозионной активностью фосфатного расплава по отношению к материалу тигля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектрально-люминесцентные свойства полученных образцов висмутсодержащих циклотрифосфатов хорошо соответствуют изначальному предположению о том, что источником БИК ФЛ во всех изучаемых фазах является примесный мо-

нокатион  $\text{Bi}^+$ , изоморфно замещающий катион щелочного металла. При этом симметрия локального окружения монокатиона  $\text{Bi}^+$  определяет как общий вид спектров возбуждения ФЛ, так и кинетику ее затухания. БИК ФЛ монокатиона  $\text{Bi}^+$  в полученных циклотрифосфатах характеризуется высоким квантовым выходом, поэтому исследуемые материалы могут рассматриваться как возможные активные среды для приборов квантовой электроники, если будет решена проблема их получения в виде монокристаллов хорошего качества.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Представленная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00498).

Спектроскопические измерения времени затухания люминесценции проведены на базе ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН. Криостат Unisoku CoolSpeK USP-203 был любезно предоставлен компанией SPECS-TII RUS.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // *Jpn. J. App. Phys.* 2001. V. 40. P. L279–L281. <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.L279>
2. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Optical Amplification in Bismuth-Doped Silica Glass // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 3325–3326. <https://doi.org/10.1063/1.1575492>
3. *Veber A., Cicconi M.R., Puri A., de Ligny D.* Optical Properties and Bismuth Redox in Bi-Doped High-Silica Al–Si Glasses // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 34. P. 19777–19792. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05614>
4. *Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C.* Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Barium-Aluminum-Borate Glasses // *Opt. Express.* 2005. V. 13. P. 1635–1642. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001635>
5. *Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B.* On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (I). Generation of Low-Valence Bismuth Species by  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Bi}^0$  Synproportionation // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. P. 631–634. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.019>
6. *Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C.* Near Infrared Broadband Emission of Bismuth-Doped Aluminophosphate Glass // *Opt. Express.* 2005. V. 13. P. 1628–1634. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.001628>
7. *Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н.* Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника.* 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.

8. Peng M., Qiu J., Chen D., Meng X., Yang I., Jiang X., Zhu C. Bismuth- and Aluminum-Codoped Germanium Oxide Glasses for Super-Broadband Optical Amplification // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. № 17. P. 1998–2000. <https://doi.org/10.1364/OL.29.001998>
9. Ren J., Qiu J., Wu B., Chen D. Ultrabroad Infrared Luminescence from Bi-Doped Alkaline Earth Metal Germanate Glasses // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. № 6. P. 1574–1578. <https://doi.org/10.1557/JMR.2007.0200>
10. Hughes M., Suzuki T., Ohishi Y. Advanced Bismuth-Doped Lead-Germanate Glass for Broadband Optical Gain Devices // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2008. V. 25. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.25.001380>
11. Winterstein A., Manning S., Ebdendorff-Heidepriem H., Wondraczek L. Luminescence from Bismuth-Germanate Glasses and Its Manipulation through Oxidants // *Opt. Mater. Express.* 2012. V. 2. P. 1320–1328. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001320>
12. Dong G.P., Xiao X.D., Ren J.J., Ruan J., Liu X.F., Qiu J.R., Lin C.G., Tao H.Z., Zhao X.J. Broadband Infrared Luminescence from Bismuth-Doped  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$  Chalcogenide Glasses // *Chin. Phys. Lett.* 2008. V. 25. № 5. P. 1891–1894. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/5/101>
13. Hughes M.A., Akada T., Suzuki T., Ohishi Y., Hewak D.W. Ultrabroad Emission from a Bismuth Doped Chalcogenide Glass // *Opt. Express.* 2009. V. 17. P. 19345–19355. <https://doi.org/10.1364/OE.17.019345>
14. Romanov A.N., Haula E.V., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Tsvetkov V.B., Zhigunov D.M., Korchak V.N., Sulimov V.B. Near-IR Luminescence from Subvalent Bismuth Species in Fluoride Glass // *Opt. Mater.* 2011. V. 34. P. 155–158. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.012>
15. Romanov A.N., Fattakhova Z.T., Veber A.A., Usovich O.V., Haula E.V., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B. On the Origin of Near-IR Luminescence in Bi-Doped Materials (II). Subvalent Monocation  $\text{Bi}^+$  and Cluster  $\text{Bi}_5^{3+}$  Luminescence in  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$  Chloride Glass // *Opt. Express.* 2012. V. 20. P. 7212–7220. <https://doi.org/10.1364/OE.20.007212>
16. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. Mechanisms of Optical Losses in  $\text{Bi}:\text{SiO}_2$  Glass Fibers // *Opt. Express.* 2012. V. 20. № 21. P. 23186–23200. <https://doi.org/10.1364/OE.20.023186>
17. Milovich F.O., Iskhakova L.D., Presniakov M.Yu., Vasiliev A.L., Bondarenko V.I., Sverchkov S.E., Galagan B.I. The Identification of Bi Atoms and Clusters in Mg–Al Silicate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 510. P. 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.028>
18. Romanov A.N., Serykh A.I., Haula E.V., Shashkin D.P., Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Krylov I.B., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of ZSM-5 and Mordenite Zeolites, Containing Low-Valence Bismuth Exchange Cations // *Microporous Mesoporous Materials.* 2022. V. 336. P. 111875. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111875>
19. Romanov A.N., Grigoriev F.V., Sulimov V.B. Estimation of  $\text{Bi}^+$  Monocation Crystal Ionic Radius by Quantum Chemical Simulation // *Comp. Theor. Chem.* 2013. V. 1017. P. 159–161. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.05.020>
20. Okhrimchuk A.G., Butvina L.N., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N., Boldyrev K.N. Near-Infrared Luminescence of  $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$  Crystals // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. P. 2182–2184. <https://doi.org/10.1364/OL.33.002182>
21. Su L., Zhao H., Li H., Zheng L., Fan X., Jiang X., Tang H., Ren G., Xu J., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Solarz P. Near-Infrared Photoluminescence Spectra in Bi-Doped CsI Crystal: Evidence for Bi-Valence Conversions and Bi Ion Aggregation // *Opt. Mater. Express.* 2012. V. 2. P. 757–764. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000757>
22. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Usovich O.V., Haula E.V., Trusov L.A., Kazin P.E., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Subvalent Bismuth Monocation  $\text{Bi}^+$  Photoluminescence in Ternary Halide Crystals  $\text{KAlCl}_4$  and  $\text{KMgCl}_3$  // *J. Lumin.* 2013. V. 134. P. 180–183. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.051>
23. Veber A.A., Romanov A.N., Usovich O.V., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Korchak V.N., Trusov L.A., Kazin P.E., Sulimov V.B., Tsvetkov V.B. Optical Properties of the  $\text{Bi}^+$  Center in  $\text{KAlCl}_4$  // *J. Lumin.* 2014. V. 151. P. 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.024>
24. Romanov A.N., Veber A.A., Fattakhova Z.T., Vityurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Korchak V.N., Tsvetkov V.B., Sulimov V.B. Spectral Properties and NIR Photoluminescence of  $\text{Bi}^+$  Impurity in  $\text{CsCdCl}_3$  Ternary Chloride // *J. Lumin.* 2014. V. 149. P. 292–296. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.049>
25. Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Вебер А.А., Фаттахова З.Т., Антонов А.А., Цветков В.Б., Корчак В.Н. Спектральные характеристики и ИК-фотолюминесценция примесного центра  $\text{Bi}^+$  в составе тройных хлоридов  $\text{RbAlCl}_4$ ,  $\text{CsAlCl}_4$ ,  $\text{RbMgCl}_3$ ,  $\text{CsMgCl}_3$ ,  $\text{KCaCl}_3$  и  $\text{RbCdCl}_3$  // *Химическая физика.* 2016. Т. 35. № 5. С. 16–22.
26. Romanov A.N., Veber A.A., Vityurina D.N., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Lisitsky I.S., Fattakhova Z.T., Haula E.V., Loiko P.A., Yumashev K.V., Korchak V.N. NIR Photoluminescence of Bismuth-Doped  $\text{CsCdBr}_3$  – The First Ternary Bromide Phase with a Univalent Bismuth Impurity Center // *J. Lumin.* 2015. V. 167. P. 371–375. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.020>
27. Романов А.Н., Втюрина Д.Н., Хаула Е.В., Шашкин Д.П., Пимкин Н.А., Кузнецов М.С., Лисицкий И.С., Корчак В.Н. ИК-фотолюминесценция примесных центров  $\text{Bi}^+$  в составе тройного хлорида  $\text{RbY}_2\text{Cl}_7$  // *Химическая физика.* 2016. Т. 35. № 9. С. 14–19.



28. *Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Korchak V.N.* Broadband Near-IR Photoluminescence of Bismuth-Doped Cyclotriphosphate  $\text{RbMgP}_3\text{O}_9$  Phase // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. P. 158907. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158907>
29. *Durif A.* Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. N. Y.: Springer Science + Business Media, 1995.
30. *Abudourehman M., Pan X., Han S., Rouzhahong Y., Yang Z., Wu H., Pan S.*  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ca}; \text{M}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Sr}; \text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ ): Cation Substitution Application in Cyclophosphate Family and Nonlinear Optical Properties // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 7372–7379. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01017>
31. *Smith G.P., Davis H.L.* Relationships between the Chemistry and Spectroscopy of Bismuth and that Anticipated for Element 115 // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1973. V. 9. P. 991–996. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(73\)80140-0](https://doi.org/10.1016/0020-1650(73)80140-0)
32. *Keller O.L., Nestor C.W., Fricke B.* Predicted Properties of the Superheavy Elements. III. Element 115, Eka-bismuth // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78. № 19. P. 1945–1949. <https://doi.org/10.1021/j100612a015>
33. *Romanov A.N., Haula E.V., Kouznetsov M.S., Lisitsky I.S., Pimkin N.A., Boldyrev K.N., Sereda A.E., Shashkin D.P., Korchak V.N.* Preparation of Optical Media with NIR Luminescent  $\text{Bi}^+$  Impurity Centers by Ion Exchange // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 2745–2751. <https://doi.org/10.1111/jace.16170>
34. Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany.
35. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987.

УДК 544.478.01+544.478.02

## МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

© 2022 г. Т. В. Бермешев<sup>1, \*</sup>, В. П. Жереб<sup>1, 2</sup>, Е. В. Рабчевский<sup>3</sup>, В. А. Зверев<sup>4</sup>, Д. С. Ворошилов<sup>1</sup>,  
А. С. Ясинский<sup>1</sup>, Е. В. Мазурова<sup>3</sup>, М. П. Бундин<sup>1</sup>, А. С. Самойло<sup>1</sup>, В. М. Беспалов<sup>1</sup>,  
О. В. Юшкова<sup>1</sup>, Е. Ю. Подшибякина<sup>1</sup>, Д. В. Хлыстов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Сибирский университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева,  
пр. им. газеты “Красноярский рабочий”, 31, Красноярск, 660037 Россия

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

<sup>4</sup>ООО “РУСАЛ ИТЦ”, ул. Пограничников, 37, стр. 1, Красноярск, 660111 Россия

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

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Исследовано влияние исходного состояния поликристаллов метастабильных соединений  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  со структурой типа Ауривиллиуса и стекловидной фазы эквимольного состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  на характеристики катализаторов реакции окислительной димеризации метана (ОДМ), образующихся *in situ*. Полученные результаты подтверждают влияние газовой среды, состоящей из исходных компонентов катализируемой реакции, на улучшение характеристик катализатора, полученного в процессе термического распада его исходного метастабильного состояния – “эффект самонастраивания” катализатора *in situ*. Лучшие каталитические свойства в реакции ОДМ проявили продукты распада силиката висмута ( $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ), а наилучшую активность имел катализатор, образовавшийся при кристаллизации стекловидной фазы. Показано, что образцы оксидных висмутосодержащих катализаторов проявляют наилучшие свойства при использовании в синтезе исходных реагентов высокой чистоты.

**Ключевые слова:** окислительная димеризация метана, метастабильная фаза, силикат висмута, германат висмута, аморфный материал, распад

DOI: 10.31857/S0002337X22120016

### ВВЕДЕНИЕ

Природный газ является не только одним из основных энергетических ресурсов, но и важным химическим сырьем. Однако конверсия основного компонента природного газа метана в другие продукты требует больших энергетических затрат и организации сложных технологических процессов из-за высокой прочности углеродно-водородных связей в его молекуле. К настоящему времени предложен ряд альтернативных процессов превращения природного газа [1], одним из которых является окислительная димеризация метана (ОДМ), запатентованная в 1980 г. [2] и позволяющая получать из метана этан и этилен. В последующие годы были выполнены исследования, направленные на реализацию этого процесса в промышленных масштабах [3]. Важную роль в реакции ОДМ играет катализатор, который должен обла-

дать высокими селективностью и скоростью реакции, а также величиной выхода продукта. При этом катализатор должен иметь хорошую стабильность и стойкость в условиях реакции. Максимальных показателей, которых удалось добиться, это селективность около 60–80% и выход около 25%.

Метастабильный силикат висмута  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  со слоистой кристаллической структурой типа Ауривиллиуса (КСА) является не содержащим свинца экологически приемлемым сегнетоэлектриком и ионным проводником, а также перспективным фотокатализатором. Он более предпочтителен, чем германат висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , ввиду того, что для его получения используется более дешевый оксид кремния. Во всех указанных применениях большую роль играет состояние поверхности материала, его микроструктура, а также площадь по-

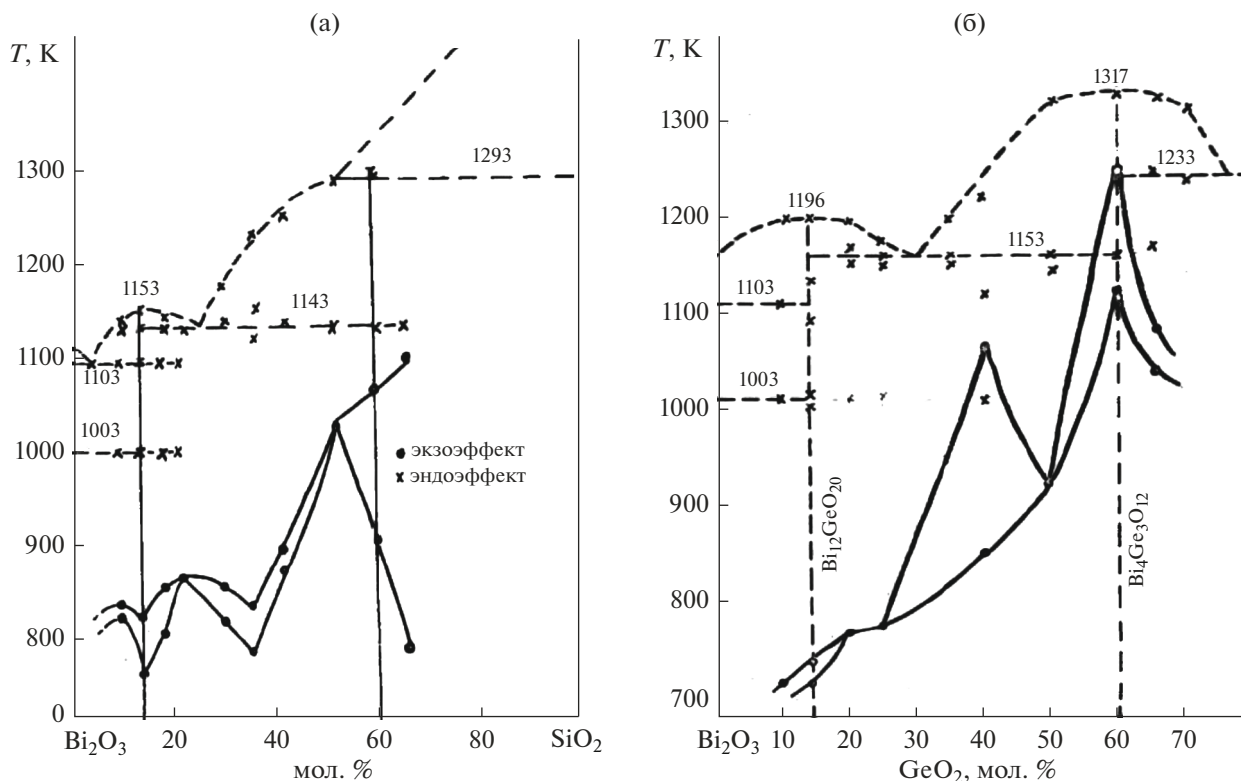


Рис. 1. Влияние фазового и компонентного состава метастабильных образцов на температуру их распада в системах Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (а) и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> (б) (скорость нагревания 6 К/мин) [34].

верхности [4], определяемые в основном условиями кристаллизации.

Также следует отметить, что большинство способов получения Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, имеющих вполне определенные достоинства и преимущества (химический [5], гидротермальный [6], метод осаждения [7], сольвотермальный [8], закалка с отжигом [9], твердофазный [10], золь-гель [11] и др.), все же довольно трудоемкие и длительные процессы, требующие значительных затрат, дополнительного оборудования и других компонентов реакции.

В работах [12, 13] нам удалось надежно показать, что синтез из расплава данных слоистых соединений не только возможен, но и максимально прост и удобен в исполнении с помощью простой термической обработки расплава.

Условия термического распада на воздухе метастабильных соединений, полученных кристаллизацией из расплава в системах Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, изучены в [14] (рис. 1). Было показано, что на температуры и последовательность перехода метастабильных фаз в стабильное состояние влияют скорость нагревания и состав метастабильных образцов.

В качестве катализатора для ОДМ силикат висмута Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> рассматривали в работах [1, 15] вместе

с такими соединениями, как Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> и BiCaSrCuO<sub>6</sub>, где слоистые структуры показали высокие значения активности и селективности. В [16, 17] впервые было экспериментально показано, что повышение каталитических свойств германатов и силикатов висмута происходит в процессе распада метастабильного состояния слоистых структур Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> с КСА при температурах и в условиях протекания реакции ОДМ. Также было высказано предположение о влиянии газовой фазы на формирование оптимальных характеристик катализатора в момент его распада, однако для надежного подтверждения этого эффекта было недостаточно экспериментальных данных.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния условий распада метастабильных соединений Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>, полученных аналогично [12, 13], на формирование каталитических характеристик продуктов реакции окислительной димеризации метана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Поликристаллические образцы Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> были синтезированы из расплава по следующей методике: нагрев исходных компонентов

( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ) до  $1160^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 ч, затем охлаждение с печью до  $1100^\circ\text{C}$  (зона В), выдержка 1 ч и последующее охлаждение на воздухе. Поликристаллические образцы  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  – нагрев исходных компонентов ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , аморфный  $\text{SiO}_2$ ) до  $1180^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 ч и последующее охлаждение с печью. Аморфные материалы состава 1 : 1 (мол. %) системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  – предварительное сплавление при температуре  $1180^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, затем охлаждение расплава с печью до  $1040^\circ\text{C}$  для предотвращения его расслаивания, выдержка при данной температуре 40 мин и закалка с тиглем в воду. Нагрев осуществлялся в электрической печи сопротивления LMV 02/12 на воздухе со скоростью  $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Все вышеперечисленные методики синтеза подробно рассмотрены в работах [17, 18].

**Уточняющие отжиги.** Отжиги для уточнения процессов распада в стекле проводились в уже разогретых печах сопротивления при температурах  $700$ – $850^\circ\text{C}$ , охлаждение велось на воздухе. Образцы использовались в кусковом виде, без петирирования в порошок.

**Изучение структуры и свойств.** Исследование микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и химического травления. Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch): нагрев со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , динамическая атмосфера (продувка воздухом) со скоростью 15 мл/мин. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ проводили на настольном растровом электронном микроскопе HITACHI TM3000. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

Чистота исходных компонентов для образцов сравнения (первая серия):  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  квалификации “ч.”,  $\text{GeO}_2$  “ч. д. а.” и  $\text{SiO}_2$  “ч. д. а.” в аморфном состоянии. Для сравнения влияния чистоты исходных компонентов на примере оксида висмута (вторая серия) применялся  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  квалификаций “ос. ч.” и “ч.”.

Скорость образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2$ -углеводородов определяли на проточной каталитической установке ПКУ-1 (фирма ООО “Современное лабораторное оборудование”, Россия) в смеси  $\text{CH}_4$  :  $\text{O}_2$  :  $\text{He} = 82$  :  $9$  :  $9$  об. %. Материал реактора – кварц, внутренний диаметр реактора 4 мм, фракция образца 0.1–0.2 мм, масса загрузки  $0.46 \pm 0.01$  г, образец фиксировался в реакторе при помощи кварцевой ваты. Время контакта смеси с катализатором выбирали с учетом конвер-

сии  $\text{O}_2$  не более 5%. Анализ исходной реакционной смеси и полученных продуктов проводился на хроматографе Agilent 7890A GC (фирма Agilent, США), укомплектованном колонками HP Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , DB-1 и Haysep Q (Molecular Sieve 5A).

Для образцов первой серии нагрев до температуры реакции ( $780 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ) проводился со скоростью  $40^\circ\text{C}/\text{мин}$ , после чего катализатор выдерживался при температуре реакции 4 ч до стационарного состояния; для образцов второй серии – при повышении температуры от 600 до  $780^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , ожидание выхода на квазистационарный режим работы катализатора составляло 1 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

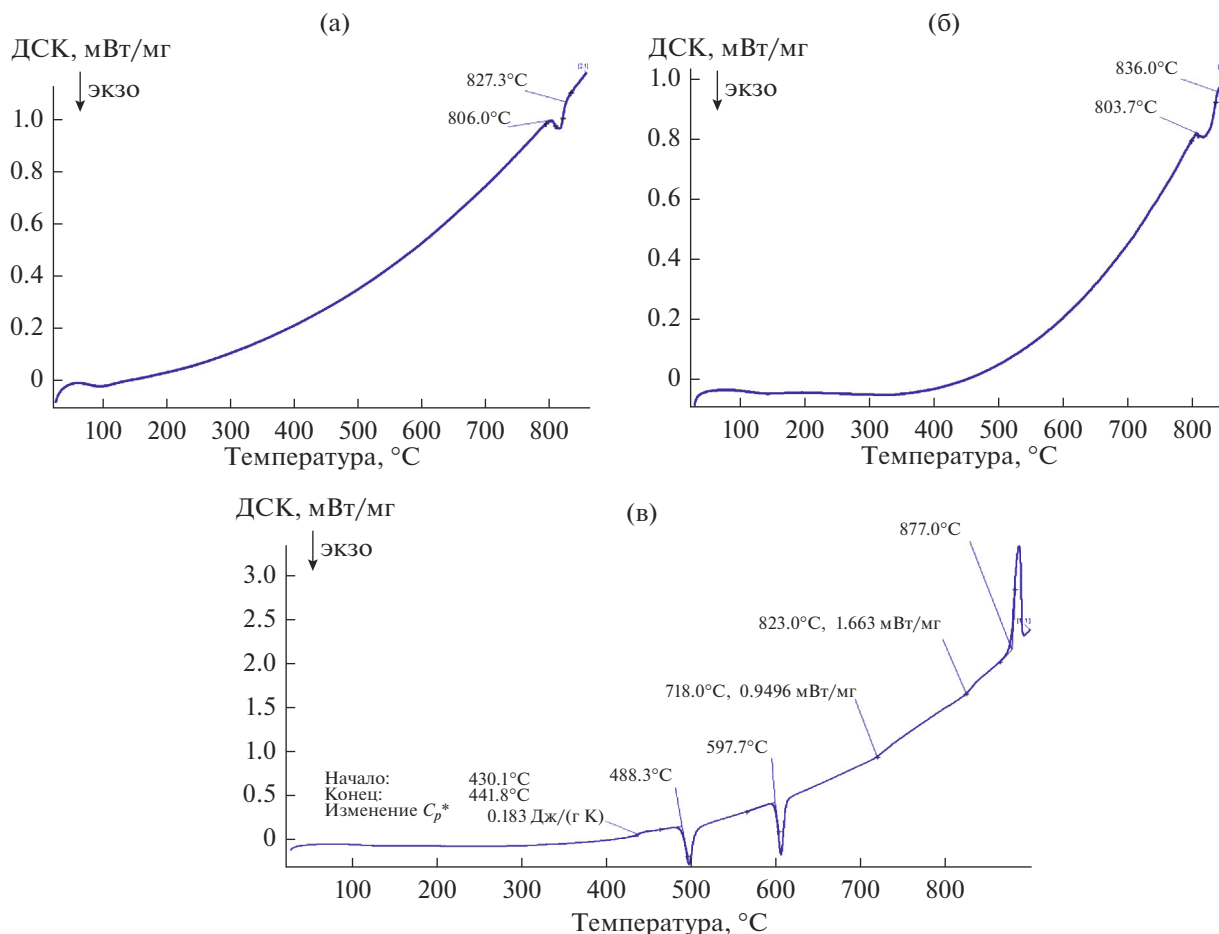
**Термический анализ.** Температуру проведения эксперимента по определению каталитических свойств образцов в реакции ОДМ выбирали согласно температурам распада метастабильных соединений. Исходя из данных термического анализа (рис. 2) при указанных скоростях нагрева распад германата висмута начинается при  $806^\circ\text{C}$ , а силиката висмута – при  $804^\circ\text{C}$ . Аморфный силикат висмута имеет более сложную последовательность фазовых превращений: кристаллизация метастабильных  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  +  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (начало при  $488^\circ\text{C}$ ), распад  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с переходом образца в смесь  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  +  $\text{SiO}_2$  (начало при  $598^\circ\text{C}$ ) и последующее взаимодействие  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  с общим распадом  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  на  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  +  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Данные процессы будут подробно рассмотрены ниже.

На температуру распада влияет скорость нагревания: с уменьшением скорости нагревания температура распада понижается. Кроме того, метастабильные фазы распадаются со значительным экзотермическим эффектом, который вызывает дополнительное повышение температуры образцов.

**Каталитические испытания.** Как следует из табл. 1, силикат висмута имеет более высокую активность и селективность в реакции ОДМ, чем аналогичный германат. При этом в случае использования аморфного силиката висмута активность возрастает в разы (рис. 3), а селективность снижается.

Также замечено (табл. 2), что образец, полученный с использованием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  высокой чистоты, по всем показателям существенно превосходит образец, полученный с использованием оксида висмута более низкого уровня квалификации.

При этом на примере образца, полученного с использованием висмута “ос. ч.” (рис. 4), видно, что улучшение свойств начинается при выходе реактора на рабочие температуры ( $780^\circ\text{C}$  и выше). Именно при этих температурах начинается рас-



**Рис. 2.** Результаты термического анализа при нагреве образцов Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> (а), Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (б), а также висмут-силикатного стекла (в); скорость нагревания германата висмута 6 К/мин, силикатов висмута – 10 К/мин.

пад метастабильных соединений на смесь стабильных фаз – Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> + Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> для силикатной системы и Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> + Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> для германатной системы.

Результаты РФА (рис. 5) образцов, извлеченных из реактора после проведения каталитических испытаний, показывают, что все метастабильные фазы претерпели полный распад.

**Обсуждение роли распада Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в повышении их каталитических свойств в реакции ОДМ.** Более высокий уровень каталитических свойств поликристаллического силиката висмута

по сравнению с германатом можно объяснить с позиций микроструктуры. Известно, что более развитая поверхность катализатора способствует улучшению его каталитических характеристик. Образцы германата висмута (Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>) имеют пластинчатую микроструктуру, сформированную блоками с близкой ориентацией пластин (рис. 6а). Микроструктура силиката висмута (Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) более мелкодисперсная (рис. 6б) благодаря наличию субзеренной структуры, где каждая из пластин метастабильной фазы состоит из множества расположенных под углом к направлению ее роста более мелких

**Таблица 1.** Результаты сравнения селективности (S) и скорости (W) процесса в реакции ОДМ образцов катализаторов

Катализатор	S ΣC <sub>2</sub> , %	W ΣC <sub>2</sub> , молек./(м <sup>2</sup> с)
Bi <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>	30.15	4.83 × 10 <sup>17</sup>
Bi <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	59.36	1.05 × 10 <sup>18</sup>
Аморфный 1 : 1 (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> )	51.37	3.97 × 10 <sup>18</sup>

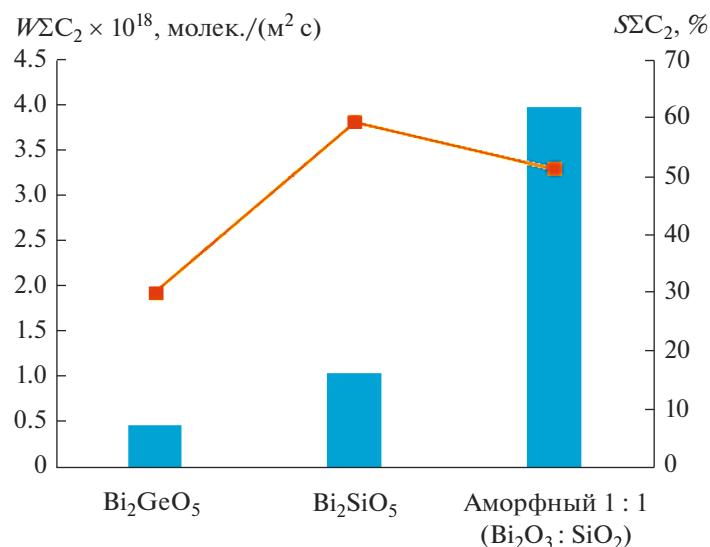


Рис. 3. Сравнение селективности и скорости процесса в реакции ОДМ образцов катализаторов.

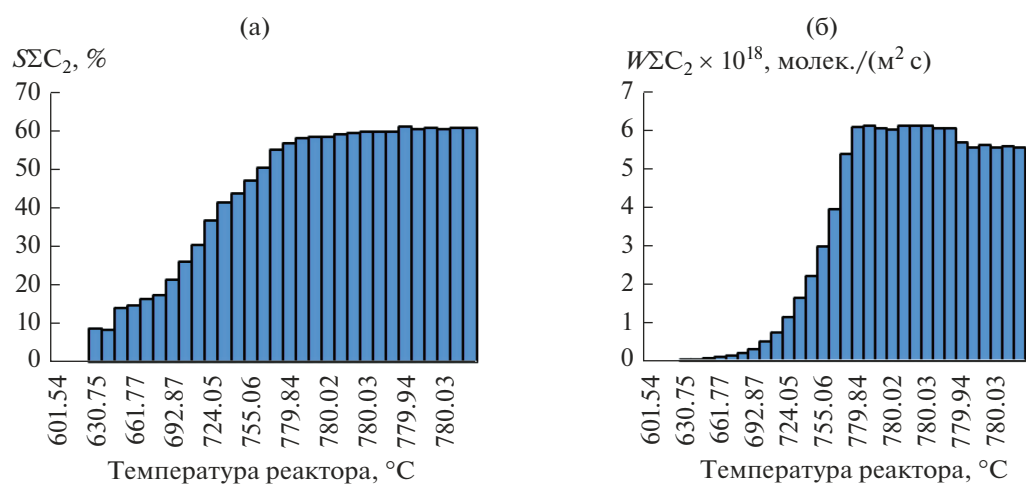


Рис. 4. Изменения селективности (а) и активности (б) катализатора, полученного с использованием оксида висмута квалификации “ос. ч.”.

пластинок, что характерно для дендритной структуры (явление масштабной инвариантности).

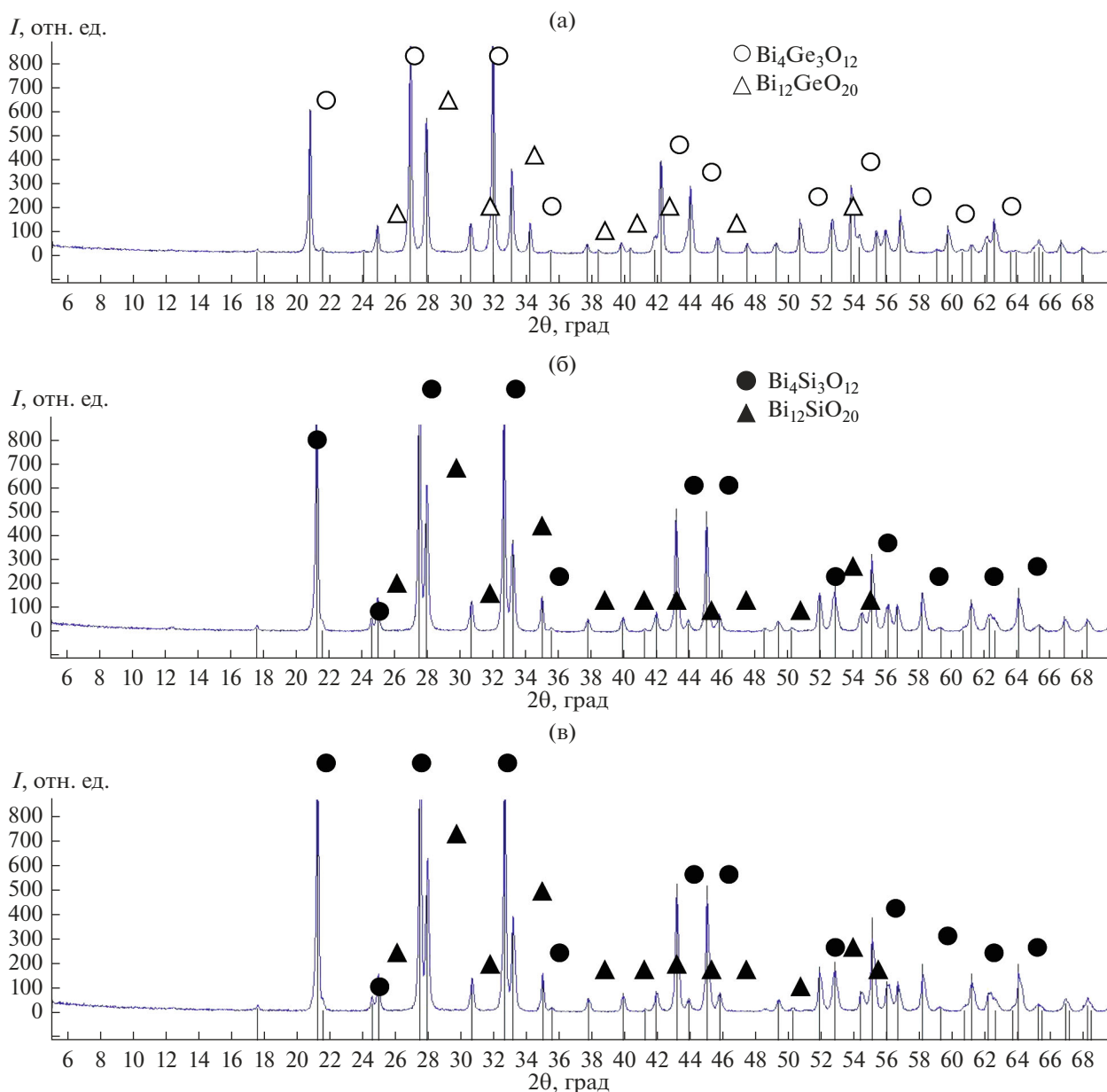
После полного распада  $Bi_2GeO_5$  образцы состоят из смеси двух стабильных фаз:  $Bi_{12}GeO_{20}$  +  $Bi_4Ge_3O_{12}$ . Микроструктура таких образцов

представлена крупными светлыми кристаллами, стремящимися к равноосной форме (рис. 7а), и более темной “подложкой”, состоящей из смеси темных и светлых кристаллов. По данным РЭМ (рис. 7в, 7д; табл. 3), светлые кристаллы обогаще-

Таблица 2. Результаты сравнения селективности и активности катализаторов\* в реакции ОДМ при использовании исходного оксида висмута разной чистоты

Температура реактора, °C	$S\Sigma C_2$ , %	$W\Sigma C_2$ , моль/(г с)	Температура реактора, °C	$S\Sigma C_2$ , %	$W\Sigma C_2$ , моль/(г с)
	$Bi_2O_3$ “ос. ч.”			$Bi_2O_3$ “ч.”	
780.12	60.53	$5.52 \times 10^{-8}$	779.82	55.41	$4.27 \times 10^{-8}$

\* Аморфный 1 : 1 ( $Bi_2O_3$  :  $SiO_2$ ).

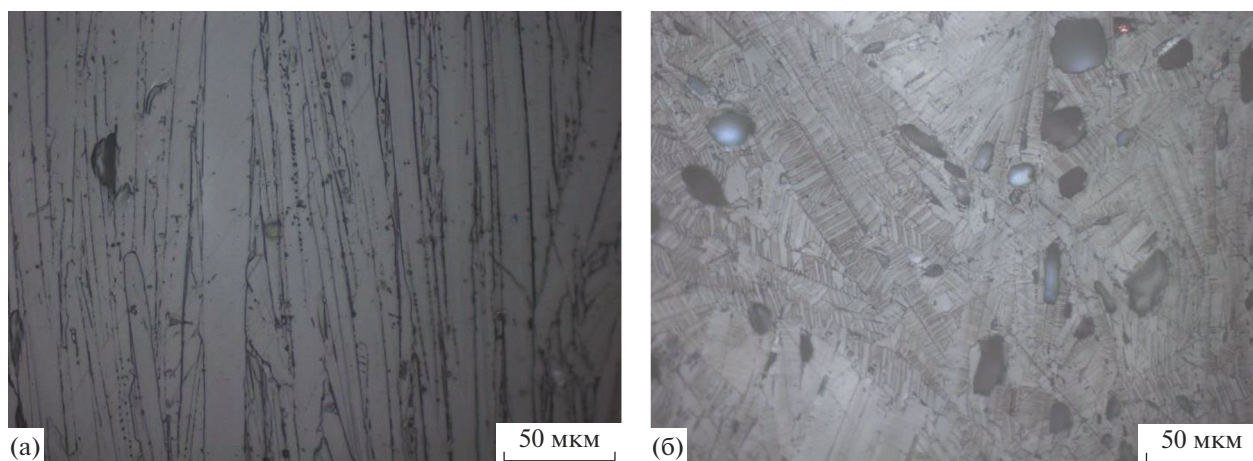


**Рис. 5.** Дифрактограммы образцов метастабильных фаз после их распада в процессе проведения каталитических испытаний:  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 = \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (а),  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 = \text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (б), аморфный образец силиката висмута =  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (в).

ны оксидом германия в большей степени, чем “подложка”, и имеют невысокий разброс значений концентрации элементов. Это позволяет сделать вывод о том, что данные кристаллы являются соединением  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . “Подложка” же, визуальнo и по концентрации элементов (табл. 3), куда более неоднородна и, согласно диаграмме состояния (рис. 1б), представляет собой смесь, состоящую из смеси  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Таким образом, конечными продуктами распада метастабильного герман-

та висмута состава 1 : 1 будут кристаллы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  и смесь  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Видимо, аналогичные процессы будут протекать и при распаде метастабильного силиката висмута  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . При этом микроструктура после распада будет настолько мелкодисперсной (рис. 7б), что точно выявить принадлежность отдельных элементов структуры при помощи РЭМ на приборе HITACHI TM3000 не представляется возможным (рис. 7г, 7е). Однако, зная химический и фазовый составы конечного продукта по диа-



**Рис. 6.** Микроструктура образцов поликристаллических соединений:  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ , полученного охлаждением расплава на воздухе (а);  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , полученного охлаждением расплава с печью (б).

грамме стабильного равновесия (рис. 1а), несложно выяснить, что основной объем должен занимать  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , т.е. светлые участки на микроструктуре. Оставшиеся же темные мелкодисперсные участки будут ничем иным, как смесью  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

Стекло состава 1 : 1 (мол. %) при нагреве также в конечном итоге переходит в поликристаллический материал, состоящий из кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и смеси  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , однако претерпевает большее количество превращений, чем исходный поликристаллический  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ .

Исходя из данных термического анализа (рис. 2в) и рентгеновской дифрактометрии образцов, полученных на разных стадиях отжига стекла (рис. 9, табл. 4), можно сделать выводы о том, что после стеклования (430–441°C) будет происходить практически одновременная кристаллизация метастабильных фаз  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  из стекла (рис. 8а, 9а). Начало этого процесса установлено при температуре 488°C по сильному экзотермическому пику на ДСК-кривой (рис. 2в). Зафиксировать этот процесс можно кратковременными отжигами с последующим охлаждением на воздухе. Образование указанных фаз будет наблюдаться на дифрактограмме.

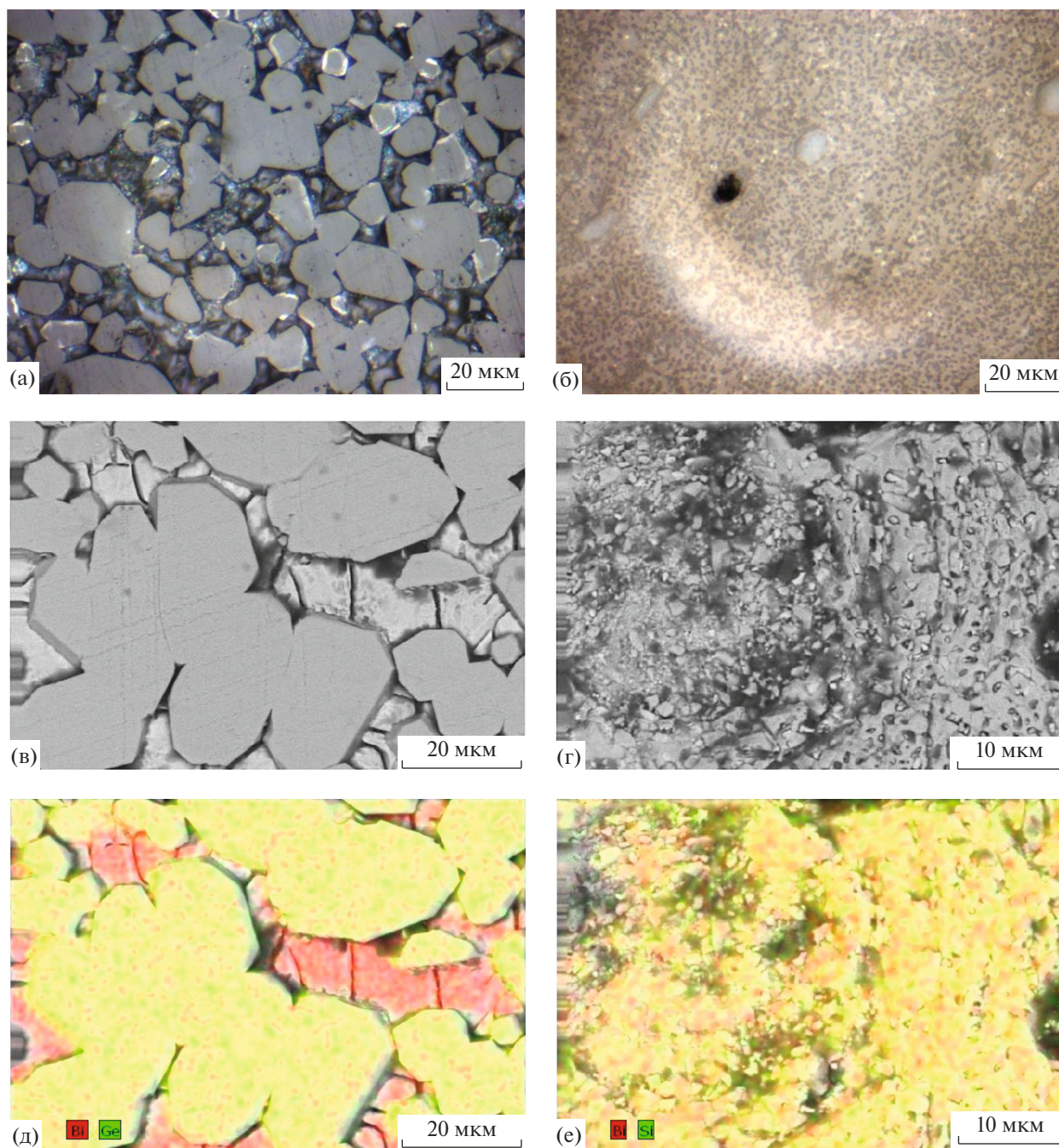
Второй экзотермический пик на ДСК-кривой – при 597°C (рис. 2в) будет соответствовать распаду  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и переходу образца в  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$ . Присутствие в образце некоторого избыточного количества оксида кремния, по-видимому, является результатом перестройки кристаллической решетки при распаде  $\delta^*$ -фазы, но образовавшийся  $\text{SiO}_2$  не вступает до конца в реакцию ввиду недостаточно высокой температуры отжига – 640°C (рис. 8б, 9б).

При повышении температуры нагрева происходит распад  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и, видимо, взаимодействие оставшейся после распада  $\delta^*$ -фазы  $\text{SiO}_2$  с окружающими поликристаллами. В результате весь объем образца состоит из кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и эвтектики  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (рис. 8в, 9в). При этом на ДСК-кривой наблюдаются 2 небольших экзотермических эффекта – около 718 и 823°C (рис. 2в). При 718°C происходит вышеописанный распад  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ . Эти результаты термического анализа хорошо согласуются как с данными РФА (рис. 5в), где видно, что после испытаний при 780°C образец полностью перешел в стабильное состояние, так и с результатами каталитических испытаний (рис. 4), которые демонстрируют начало резкого роста свойств около 692–724°C.

**Таблица 3.** Химический состав образца  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  после полного распада

Элемент	Концентрация элементов (зерна), ат. %		Концентрация элементов в смеси, ат. %	
	среднее значение	диапазон значений	среднее значение	диапазон значений
Bi	25 ± 1.0	23.5–26.3	31 ± 3.0	26.8–36.2
Ge	19 ± 1.7	16.8–21.3	9 ± 2.0	6.2–11.6
O	56 ± 1.4	54.4–59.7	60 ± 4.0	52.3–66.8



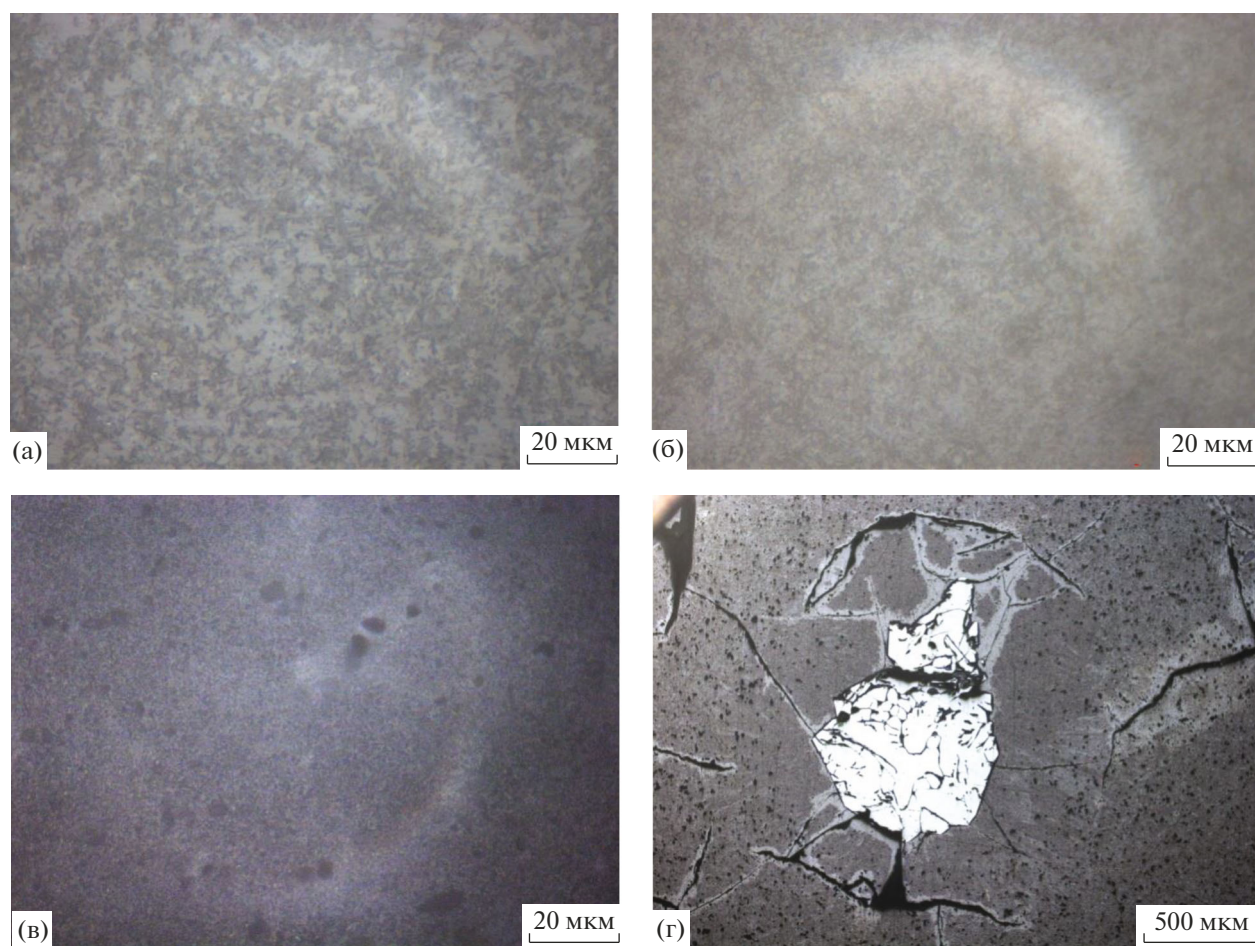


**Рис. 7.** Микроструктура образцов  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (б) после полного распада; РЭМ-изображения после распада в общем виде  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$  (в),  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  (г) и картирование по распределению Bi и Ge (д), Bi и Si (е).

Также следует отметить тот факт, что зачастую при отжиге стекла состава 1 : 1 (мол. %) даже до температур полного распада в образцах еще могут оставаться аморфные участки. Это хорошо видно на образце стекла, отожженном при  $845^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, в котором сохранились довольно крупные аморфные составляющие, хорошо различимые даже при увеличении 50 крат (рис. 8г, табл. 4). Такие участки со временем также претерпевают фазо-

вые превращения, что проявляется как на микроструктуре, так и при термическом анализе. Именно такой эффект можно наблюдать на ДСК-кривой (рис. 2в) в районе  $823^\circ\text{C}$ .

Микроструктура исходных аморфных образцов силиката висмута состава 1 : 1 (мол. %) и после кристаллизации, и после распада существенно более мелкодисперсная по сравнению с продуктами распада исходно поликристаллического



**Рис. 8.** Превращения, протекающие при нагреве аморфного силиката висмута состава 1 : 1 (мол. %): кристаллизация  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , отжиг  $560^\circ\text{C}$  (а); образование  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$ , отжиг  $640^\circ\text{C}$  (б); полный распад  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , отжиг  $845^\circ\text{C}$  (в); остатки аморфных включений при распаде  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , отжиг  $845^\circ\text{C}$  (г).

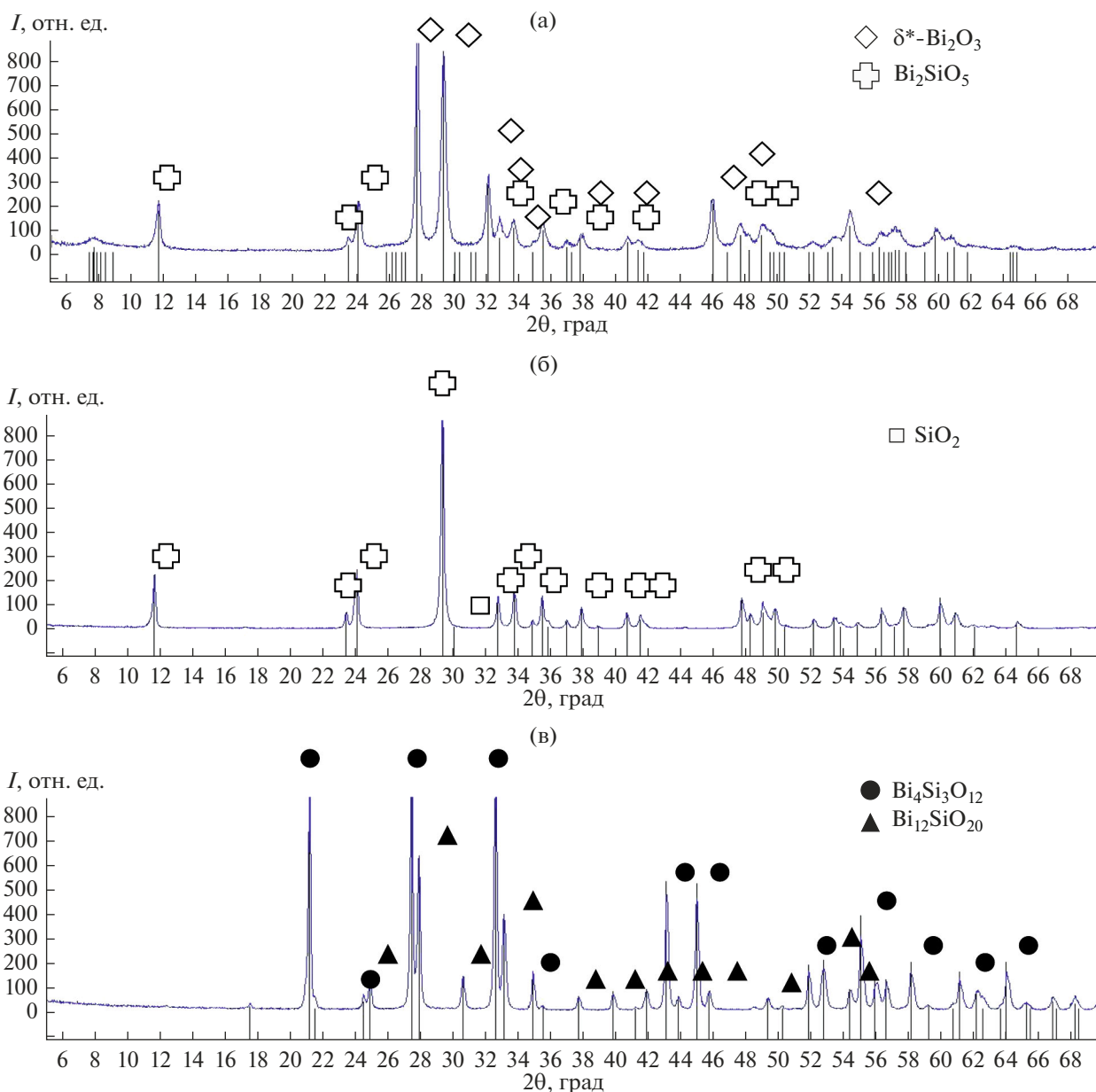
силиката и тем более германата висмута. При этом по мере приближения к полному распаду микроструктура все более измельчается. После отжига при  $560^\circ\text{C}$  (кристаллизация  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ) образец состоит из мелких светлых и темных кристаллов в виде многогранников (рис. 8а). При повышении температуры отжига до  $640^\circ\text{C}$ , после

**Таблица 4.** Режимы отжигов аморфных образцов состава 1 : 1 (мол. %) и результаты РФА после них

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau$ , мин	Фазовый состав
560	25	$\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{SiO}_5$
640	300	$\text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$
845	120	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$

распада  $\delta^*$ -фазы ( $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$ ), светлые кристаллы преобладают в объеме образца, а структура еще больше измельчается. Полный распад при  $845^\circ\text{C}$  приводит к максимальному измельчению структуры, которую трудно различить даже при максимальном увеличении нашего оптического микроскопа ( $\times 1000$ ).

Таким образом, повышение активности аморфного катализатора связано с многостадийным образованием  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  с ультра-мелкодисперсной структурой, что положительным образом влияет на скорость протекания реакции ОДМ, т.к. зачастую скорость процесса зависит от удельной поверхности катализатора. Во время дальнейшего распада метастабильной фазы  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  в реакторе при температуре  $780\text{--}800^\circ\text{C}$  и в присутствии метана происходит еще большее измельчение структуры и одновременно “самоастройка” материала под протекающую реакцию. Данное явление происходит потому, что в момент распада структура



**Рис. 9.** Дифрактограммы образцов, полученных отжигом стекла на разных стадиях его превращения: кристаллизация  $\delta^*$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{SiO}_5$ , отжиг  $560^\circ\text{C}$  (а); переход в  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$ ,  $640^\circ\text{C}$  (б); полный распад до  $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (в).

распадающейся метастабильной фазы становится чрезвычайно подвижной и активно взаимодействует с окружающей ее средой, тем самым адаптируясь под нее. Некоторое же падение селективности аморфных образцов силиката висмута по сравнению с поликристаллическим объясняется плотностью стекла, изначально менее развитой поверхностью и отсутствием дефектов, что затрудняет взаимодействие с ними газов. Поликристаллический же силикат висмута, изобилующий дефектами, трещинами и порами, будет лучше взаимодействовать с газовой средой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние условий распада метастабильных германата и силиката висмута (в аморфном и поликристаллическом состояниях) на формирование высоких каталитических характеристик в реакции ОДМ. Показано, что измельчение структуры материалов при распаде положительно сказывается на их активности в реакции ОДМ.

Продукты распада поликристаллических образцов силиката висмута ( $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ ) демонстрируют более высокие каталитические характеристики в реакции ОДМ по сравнению со стабильными

фазами, образующимися после распада метастабильного германата висмута ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) и аморфного силиката висмута эквимольного состава ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ ). Однако именно аморфный материал позволяет получить катализатор с наилучшей активностью, в разы превышающей показатели продукта распада поликристаллического  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и почти на порядок –  $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ .

Образцы оксидных висмутсодержащих катализаторов показывают наилучшие свойства при использовании в синтезе исходных реагентов высокой чистоты.

Лабильность структуры метастабильных фаз в момент перехода в стабильное состояние проявляется в высокой реакционной способности этих веществ и сильном влиянии состава газовой атмосферы на реальную структуру продуктов распада (стабильных фаз) – явление “самонастраивания” катализатора. Эти особенности позволяют получать катализаторы, адаптирующиеся к реакционной среде.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
2. Mitchell M.L., Waghorne R.H. Process for the Conversion of Relatively Low Molecular Weight Hydrocarbons, to Higher Molecular Weight Hydrocarbons, Catalyst-Reagents for Such use in Such Process, and the Regeneration Thereof: Pat. 4205194 (US). Publ. 1980.
3. Куличков А.В., Сладковский Д.А., Кузичкин Н.В., Луцицын Н.В. Перспективные направления переработки природного газа // Изв. СПбГИ(ТУ). 2014. Т. 23. С. 48–51.
4. Topping J.A., Cameron N., Murthy M.K. Properties and Structure of Glasses in the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2$  // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 12. P. 519–521.
5. Tanimu G., Aitani A.M., Asaoka S., Alasiri H. Oxidative Dehydrogenation of n-Butane to Butadiene Catalyzed by new Mesoporous Mixed Oxides  $\text{NiO}(\text{-}\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3)\text{--Bi}_2\text{SiO}_5/\text{SBA-15}$  System // Mol. Catal. 2020. V. 488. P. 110893. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110893>
6. Haldar T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Effect of Direct – Current Biasing On the Adjustable Radio-Frequency Negative Permittivity Characteristics of  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Multiwall Carbon Nanotube Metacomposites}$  // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1389–1398. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.262>
7. Ke Y., Huang W., Thatikonda S.K. et al. Highly Frequency-, Temperature-, and Bias-Stable Dielectric Properties of 500°C Processed  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  Thin Films with Low Dielectric Loss // Curr. Appl. Phys. 2020. V. 20. P. 751–754. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.03.010>
8. Zou C., Liang M., Yang Z. et al. Flower-Like  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  Heterostructures For Enhanced Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 345604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab912f>
9. Panyata S., Eitssayeam S., Rujijanagul G. et al. Electrical Properties of Bismuth Germanate ( $\text{Bi}_2\text{GeO}_5$ ) Ferroelectric Glass-Ceramics Prepared by Two Different Methods // Integr. Ferroelectr. 2019. V. 195. P. 187–195. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1570032>
10. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Галиахметова Н.А., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости  $\text{EuBiGeO}_5$  // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 3–7.
11. Wu Y., Li M., Wang X. et al. Preparation and Fluorescence Property of Pure  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  Powders by Pechini Sol-Gel Method // Mater. Manuf. Processes. 2017. V. 32. P. 480–483. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1221081>
12. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$  при различных условиях охлаждения // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19060162>
13. Жереб В.П., Бермешев Т.В., 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. АН. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1462–1470. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3240-1>
14. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
15. Lane G.S., Miro E., Wolf E.E. Methane Oxidative Coupling: II. A Study of Lithium-Titania-Catalyzed Reactions of Methane // Ibid. 1989. V. 119. № 1. P. 161–178. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90143-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90143-7)
16. Voskresenskaya E.N., Kurteeva L.I., Zhereb V.P., Anshits A.G. Oxidative Coupling of Methane Over Oxide Catalysts with Layered Structure // Catal. Today. 1992. V. 13. P. 599–602. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(92\)80093-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(92)80093-3)
17. Zhereb V.P., Voskresenskaya E.N., Kurteeva L.T., Kargin V.F., Anshits A.G. Role of Phase Boundary in Heterogeneous Oxide Catalysts for Oxidative Coupling of Methane // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 50. № 1/2. P. 327–332. <https://doi.org/10.1007/BF02062231>

УДК 54.057:544.421.032.4:544.421.081.7

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ИЗ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ГИДРОЗОЛЕЙ РАЗНОГО СОСТАВА

© 2022 г. А. Д. Плехович<sup>1</sup>, \*, Е. Е. Росточкина<sup>1</sup>, А. М. Кутьин<sup>1</sup>, Е. М. Гавришук<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Тропинина ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

\*e-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 30.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Методом синхронного термоанализа с рентгенофазовым контролем температурных изменений состава продуктов превращения исследованы условия и кинетика кристаллизации алюмоиттриевого граната (YAG) из рентгеноаморфной смеси гидратированных соединений иттрия и алюминия (стехиометрической по соотношению указанных элементов), содержащих различные функциональные группы. Методика обработки неизотермических ДСК-данных с нахождением кинетических параметров и выявлением деталей механизма формирования YAG может служить основой прогнозирования температурно-временных режимов образования как граната, так и других функциональных кристаллических фаз при создании модифицированных и новых керамических и стеклокерамических материалов.

**Ключевые слова:** YAG, синтез, ДСК, кинетика, рентгенограммы

DOI: 10.31857/S0002337X22120090

### ВВЕДЕНИЕ

Получаемая твердофазным синтезом керамика на основе алюмоиттриевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), к настоящему времени ставшая эффективным материалом лазерной индустрии, может служить модельной системой для развития золь-гель-метода. Выявление особенностей формирования YAG из различных прекурсоров может способствовать модификации характеристик YAG, в т.ч. в его стеклокристаллических формах [1]. Несмотря на широкое использование YAG, работы по механизму и кинетике его формирования весьма немногочисленны.

Известно, что традиционный твердофазный синтез YAG из стехиометрической смеси оксидов алюминия и иттрия протекает через ряд последовательных промежуточных фаз при высоких температурах:  $Y_4Al_2O_9$  (моноклинная YAM)  $\rightarrow$   $YAlO_3$  (гексагональная/орторомбическая YAH/YAP)  $\rightarrow$   $Y_3Al_5O_{12}$  [2–4]. Показано, что с наибольшей скоростью идет реакция синтеза YAG на его заключительной стадии, а скорость суммарного процесса лимитируется образованием YAM и YAP [4].

Формально-кинетический анализ уравнений последовательных твердофазных реакций образования YAG [4, 5] оказывается весьма ограниченным [6, 7]. В большинстве работ кинетическая характеристика синтеза YAG (коэффициенты диффузии и

энергия активации) проводилась для твердофазной брутто-реакции  $3Y_2O_3 + 5Al_2O_3 \rightarrow 2Y_3Al_5O_{12}$  [8–10].

Использование золь-гель-метода позволяет снизить температуру кристаллизации YAG. При этом кинетические характеристики его формирования непосредственно из аморфной фазы, чаще всего определяемые по данным дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), не учитывают образования промежуточных фаз [11–16].

Работы по кинетике кристаллизации алюмоиттриевого граната в двухфазных гелях практически отсутствуют. Процесс формирования YAG в таких системах протекает через ряд последовательно-параллельных реакций с накоплением и расходом промежуточных продуктов, а состав и последовательность превращения при последующем образовании кристаллических фаз из аморфного состояния зависят от состава прекурсоров [17]. В работе [18] образование граната в пленках из коллоидных золей происходило при температуре 1323 К через примесную YAM-фазу. Обработка данных процессов зародышеобразования и двумерного роста YAG в таких двухфазных пленках выполнена по формулам Аврамы в температурном интервале 1073–1373 К с энергией активации роста зерен  $\sim 280$  кДж/моль. Скорость

роста YAG возрастает по мере увеличения толщины пленки. В работе [19] термообработке подвергались порошки, полученные высушиванием гелей (алкоксидный подход). Образование YAG в таких порошках сопровождалось наличием YAP-фазы вплоть до температуры отжига 1773 К. Кинетика поверхностного зародышеобразования и роста кристаллов YAG в изотермических условиях описывается уравнением Джонсона–Мейла–Аврами с энергией активации процесса, равной 289 кДж/моль. Синтезированные методом цитратного геля порошки в работе [20, 21] подвергались термообработке в различных атмосферах и с разными скоростями нагревания. При прокаливании на воздухе наблюдалось образование YAG непосредственно из аморфной фазы, которое не сопровождалось образованием промежуточных фаз. В бескислородной атмосфере при высокой скорости нагревания фазообразование происходило по схеме: аморфная фаза → YAH → YAG, при медленном нагревании: аморфная фаза → YAH + YAG → YAG. Выводы относительно механизмов были сделаны на основании совокупности аналитических данных, а также данных термического анализа, ИК-спектроскопии, качественного РФА.

Наиболее последовательное математическое моделирование реакций образования YAG из аморфной золь–гель-фазы, сформированной конкретными прекурсорами, с температурно-временным РФА-контролем состава продуктов, включая промежуточные компоненты YAM и YAP, выполнено в работе [17]. Вместе с тем в литературе отсутствуют количественные исследования влияния различных прекурсоров на условия формирования YAG в рамках золь–гель-метода.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование кинетики неизотермической кристаллизации YAG из аморфной фазы, полученной из золь–гель-прекурсоров разного состава. Инструментом анализа ДСК-пиков кристаллизации явилась модель, которая основана на известном варианте фундаментальной теории Колмогорова–Мейла–Джонсона и дополнена полуэмпирическим, но практически действенным подходом Ерофеева (КМДЕ). При обработке данных и нахождении кинетических характеристик заключительной стадии формирования YAG математически последовательно учитывается неизотермичность ДСК-измерений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки состава YAG были синтезированы золь–гель-методом путем высушивания (до температуры 423 К) гидрозолей гидроксидов алюминия-иттрия и последующего диспергирования ксерогелей в планетарной мельнице в течение 10 мин. В качестве исходных компонентов для синтеза

золей использовали оксид иттрия  $Y_2O_3$  (чистота 99.99%, “Полирит”, Россия), изопропилат алюминия  $Al(i-OC_3H_7)_3$  (чистота 99.99%), азотную  $HNO_3$  (чистота 99.9999%, “Химреактив”, Россия) и уксусную  $CH_3COOH$  (чистота 99.9%, “Химреактив”, Россия) кислоты. Гидрозоли гидроксидов алюминия-иттрия получали смешением соответствующих исходных реагентов в соотношении  $Y : Al = 3 : 5$  по ранее разработанным методикам [22]. Дисперсные образцы, полученные на основе гидрозоля состава обозначим:  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3/2 Y_2O_3 - I$ ,  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3Y(OH)_2(OOCCH_3) - II$ ,  $5AlOOH(NO_3)_{0.07} \cdot 3Y(OH)_2(OOCCH_3) - III$ .

Отжиг порошков гидроксидов алюминия-иттрия (для РФА) осуществляли в лабораторной печи SNOL 6.7/1300 в температурном интервале 673–1373 К с изотермической выдержкой 30 мин.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover с  $CuK_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Съемка выполнялась в симметричной  $\theta$ – $2\theta$ -геометрии в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ$ – $80^\circ$  с линейным PSD-детектором LynxEye. Все образцы исследовались в идентичных экспериментальных условиях. Качественный фазовый анализ был выполнен в программе Diffrac.EVA 2.0 с использованием баз данных PDF-2 release 2011. Количественный фазовый анализ проводился методом Ритвельда в программе Diffracplus TOPAS 4.2.

Регистрацию тепловых эффектов образования фазы YAG осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch. Измерения выполняли на образцах массой 50 мг в платиновых тиглях в потоке аргона при скоростях нагревания  $\beta$  5, 10 и 15 К/мин от комнатной температуры до 1423 К. Температурная калибровка по набору образцов фирмы Netzsch выполнена при скорости нагревания 10 К/мин. Образцы для ДСК-измерений представляли собой компакты диаметром около 5 мм, полученные одноосным прессованием при давлении 2 т/см<sup>2</sup> рентгеноаморфных (отожженных при 673 К) золь–гель-порошков разного состава.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгенофазовый анализ порошков.** На рис. 1 приведены дифрактограммы порошков YAG, полученных из прекурсоров (гидрозолей) разного состава при их последовательной термообработке при различных температурах.

Из приведенных рентгенограмм видно, что процесс формирования фазы алюмоиттриевого граната зависит от состава используемого гидрозоля.

*Образец I.* Началу образования фазы YAG в образце I способствует повышение температуры отжига порошков до 973–1073 К. При этих темпера-

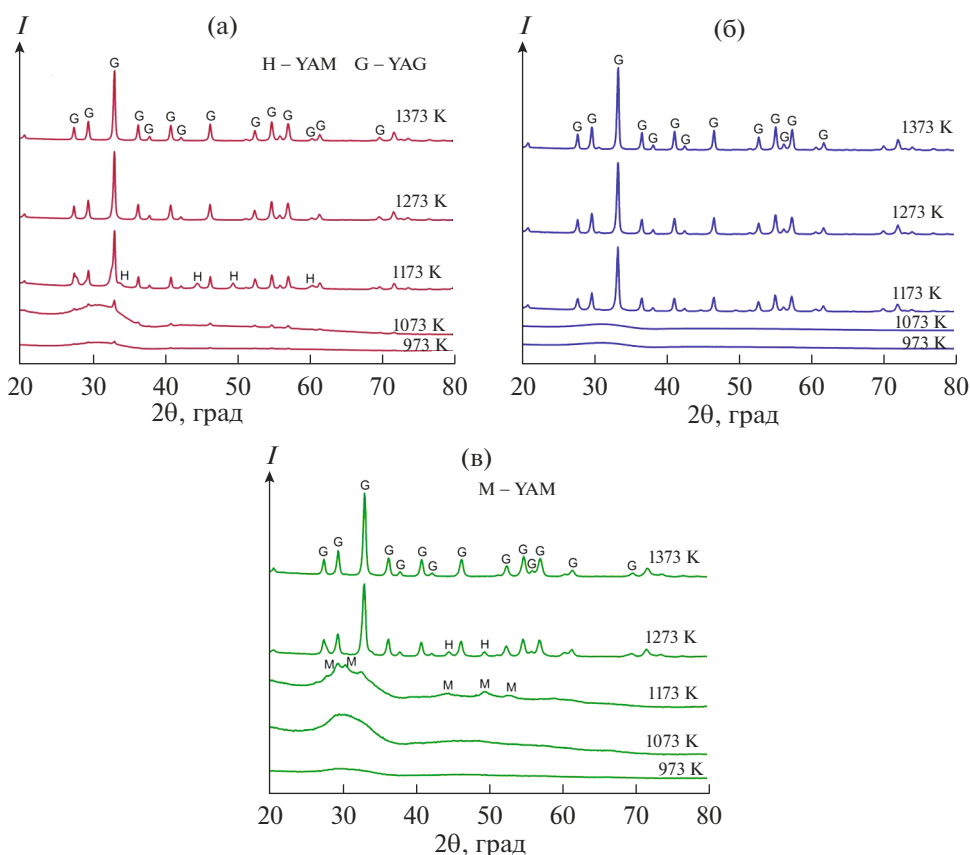


Рис. 1. Рентгенограммы порошков YAG, полученных из гидрозолей разного состава: образцы I (а), II (б), III (в).

турах образец представляет собой смесь аморфной ( $Y_2O_3$ ) и поликристаллической (YAG) фаз, в которой содержание YAG не превышает 6–8 мас. %. Последующее повышение температуры отжига до 1173 K приводит к полной кристаллизации образца, положение дифракционных пиков отвечает кубической фазе алюмоиттриевого граната с небольшой долей гексагональной фазы ( $YAlO_3$ ). При температурах выше 1173 K образец представляет собой 100%-ный YAG.

**Образец II.** Кристаллизация фазы YAG в образце II происходит из аморфной фазы в интервале температур 1123–1173 K. Промежуточных фаз не наблюдается.

**Образец III.** Формирование фазы алюмоиттриевого граната в образце III происходит в температурном диапазоне 1223–1273 K через образование промежуточных моноклинной и гексагональной фаз.

Главный фактор различия процессов обусловлен взаимодействием анионных составляющих прекурсоров, а также степенью однородности компонентов на молекулярном уровне. Так, взаимодействие гидроксидов-нитратов алюминия с гидроксидами-ацетатами иттрия при повышении температуры приводит к образованию энергетически выгодных летучих соединений ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ )

и, возможно, обеспечивает образующийся гранат в образце II достаточным количеством кислорода, что не приводит к образованию промежуточных фаз из оксидов алюминия и иттрия. Наличие в исходной аморфной фазе образца I оксида иттрия, а в образце III оксида-гидроксида алюминия затрудняет преобразование анионных групп соответственно у алюминия и иттрия, приводя к появлению промежуточных фаз.

Таким образом, использование полученных гидрозолей гидроксидов алюминия-иттрия позволило снизить температуру образования фазы алюмоиттриевого граната на 373–773 K относительно метода твердофазного синтеза, а также ряда золь-гель-подходов, основанных на применении коллоидных растворов [23–28]. Отметим, что образец II при одностадийном процессе формирования YAG обеспечивает максимальное снижение температуры его синтеза.

**ДСК порошков.** Результаты синхронного термоанализа (ДСК и ТГ) трех образцов ксерогелей в дополнение к данным РФА о составе формирующейся фазы граната, включая ее промежуточные формы (рис. 2), уточняют температурные условия образования, выявляя механизм процесса. ДСК-кривые из общего интервала тем-

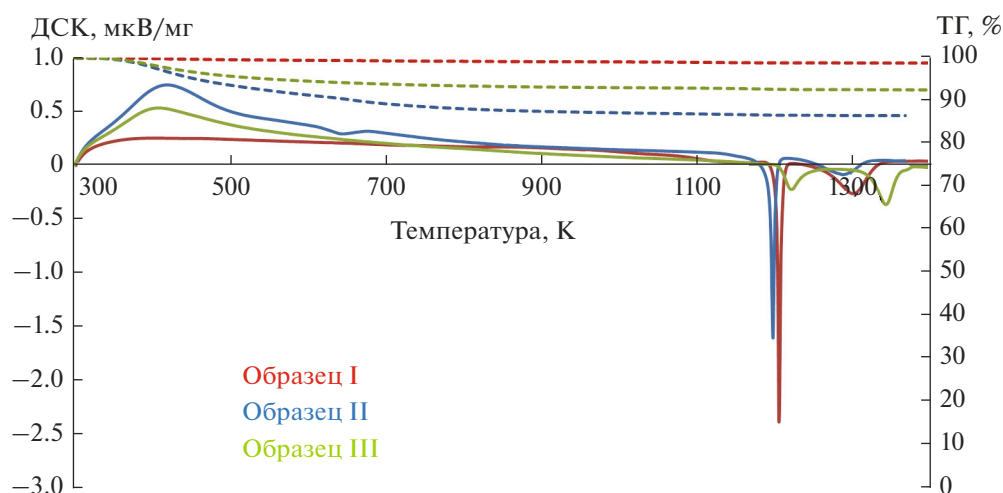


Рис. 2. Результаты синхронного термического анализа ксерогелей разных составов (скорость нагревания 15 К/мин).

ператур 1170–1400 К конкретизируют температурные режимы в зависимости от состава исходных прекурсоров. ТГ-кривые (рис. 2) в вышеуказанном интервале температур определяют области деструк-

ции анионных составляющих до необходимого для YAG кислорода с соответствующей потерей массы. Хорошо выраженные экзотермические пики ДСК-кривых определяют индивидуальные для каждой анионной комбинации образца температуры первичного этапа формирования YAG из аморфной фазы, дополненного возможными промежуточными кристаллическими образованиями из оксидов иттрия и алюминия. Состав последних расшифровывается данными РФА (см. рис. 1).

Характеризацию переходов между состояниями, которые вследствие неизотермичности ДСК-измерений представлены на рис. 3 тремя кривыми, соответствующими трем скоростям нагревания, начнем с образца II. Как было отмечено, оптимальное сочетание анионных составляющих обеспечивает минимальную температуру (1170 К) образования YAG без промежуточных фаз. Существенно более слабые сопутствующие пики при температурах 1250–1330 К могут соответствовать процессам рекристаллизации и спекания высокодисперсной фазы на заключительной стадии формирования YAG.

Появление гексагональной фазы ( $YAlO_3 \equiv YAH$ ) в образце I добавляет в процесс формирования YAG экзотермический переход  $YAH \rightarrow YAG$ , что увеличивает сигналы и сдвигает их в область температур 1180–1340 К.

По сравнению с образцами I и II в образце III наблюдаются наиболее существенные изменения как в энергетике, так и в температурных условиях формирования YAG, которые начинаются с образования моноклинной фазы ( $Y_4Al_2O_9 \equiv YAM$ ) при  $T \sim 1200$  К, а заканчиваются в интервале температур 1290–1370 К формированием кубического YAG. В последнем, наиболее высокотемпературном, процессе образования YAG также принимает участие промежуточная фаза YAH.

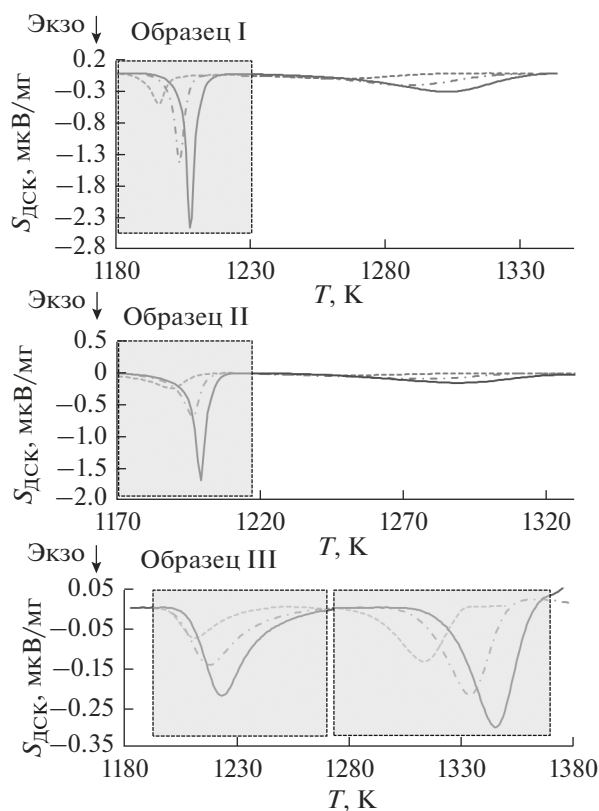


Рис. 3. ДСК-кривые формирования кристаллических образцов YAG из ксерогелей разных составов при скоростях нагрева 5 (пунктир), 10 (штрих-пунктир), 15 К/мин (сплошная линия) (рамкой выделен целевой пик формирования YAG).



**Методика обработки ДСК-кривых и ее применение к процессу кристаллизации YAG.** Определение сигнала в ДСК-приборах основано на принятой [29] его пропорциональности удельному тепловому потоку. Применение формул Де Донде к квазихимической реакции кристаллизации  $A \rightarrow *A$  с использованием степени превращения  $\alpha = \xi/n_0$  математически последовательно выражает сигнал ДСК в области кристаллизационного пика:  $S_{\text{ДСК}} = (CQ_M)\dot{\alpha}$  через приборную константу  $C$ , удельную теплоту кристаллизации  $Q_M = \Delta_r H/M$  и скорость кристаллизации  $\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt}$ . Ввиду сложности задачи определения тепловых эффектов взаимосвязанных реакций кристаллизации в данной работе размерность ДСК-сигнала  $[S_{\text{ДСК}}] = \text{мкВ/мг}$  соответствует исходной определяемой величине, а размерность объединенной константы  $[C_M] = [CQ_M] = [S_{\text{ДСК}}/\dot{\alpha}] = \text{мкВ с/мг}$ .

Используемая прикладная теория, определяющая температурную и временную зависимости степени кристаллизации  $\alpha(t, T)$ , исходит из фундаментального подхода кинетики кристаллизации Колмогорова-Джонсона-Мейла (КДМ) [30–32] в упрощенном варианте Аврами (ДМА)

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp(-\tau^n), \quad \dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = k\alpha'(\alpha) = kn[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}(1-\alpha), \quad (1)$$

математически сочетаемого с полуэмпирической моделью Ерофеева [33],

$$\dot{\alpha} = k_{\text{eff}}\alpha^a(1-\alpha)^b. \quad (2)$$

Сохранение первого члена разложения в ряд сомножителя в (1)  $[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n} \approx \alpha^{1-1/n}$  позволило заменить эмпирическую модель (2) теоретически обоснованным упрощением варианта (1) в области развития пика ( $\alpha < 0.5$ ), а введением дополнительного параметра  $p$  в последний сомножитель (2) обеспечить лучшее описание процессов на заключительной стадии кристаллизации

$$\dot{\alpha} = kn\alpha^{1-1/n}(1-\alpha^{1/p})^{1+p/n}. \quad (3)$$

Параметрически расширенная дифференциальная форма (3) имеет аналитическое решение

$$\alpha(t, T) = \frac{1}{(1 + 1/\tau^{n/p})^p}. \quad (4)$$

Представленная прикладная теория кристаллизации ((3), (4)) КДМЕ обладает признанными средствами кинетической характеристики процесса. Константа скорости кристаллизации в представлении Аррениуса  $k = A\exp(-E_a/(RT)) = \exp(s - E_a/(RT))$  с предэкспоненциальным множителем  $A$  и энергией активации  $E_a$  входят в уравнения

теории через произведение  $\tau = kt$ ;  $n$  – степенной параметр (в химической литературе параметр Аврами), качественно соответствующий т.н. размерному параметру теории КДМ. Параметр  $p$  детализирует кристаллизационный процесс на конечной стадии диффузионного формирования фазы, что не обеспечивает модель ДМА. Вместо предэкспоненциального множителя  $A$  ( $\text{с}^{-1}$ ) используется удобный для вычислений параметр  $s = \ln A$ .

Задача характеристики процесса кристаллизации изотермическими кинетическими параметрами по результатам неизотермических измерений при линейном изменении температуры образца со скоростью  $\beta$  решается введением эффективной “неизотермической” константы скорости кристаллизации  $\bar{k}$  путем дифференцирования выражения (4) с учетом зависимости  $T = T_0 + \beta t$

$$\dot{\alpha} = \bar{k}n\alpha^{1-1/n}(1-\alpha^{1/p})^{1+p/n}. \quad (5)$$

Татим образом обработка “пиковых” значений ДСК-кривых, осуществляемая по уравнениям (4)–(6) при замене уравнения (3) с константой скорости  $k$  на уравнение (5) с учитывающей “неизотермичность” формой (6), оказывается зависящей только от искоемых изотермических кинетических параметров:  $E_a$ ,  $s = \ln A$ ,  $n$ ,  $p$ .

$$\bar{k} = k \left( 1 + \frac{(1-T_0/T)E_a}{RT} \right). \quad (6)$$

Подчеркнем, что  $T_0$  как начальная температура интервала, в пределах которого обрабатывается пик кристаллизации, вместе с приборной константой  $C_N$  являются вспомогательными параметрами, присущими методу ДСК.

Результат нелинейно регрессионной обработки полученных ДСК-пиков кристаллизации YAG (символы) по уравнениям (4)–(6) разработанной прикладной теории КДМЕ (линии) для трех образцов, отличающихся составами анионной части исходных прекурсоров, представлен на рис. 4.

Заметим, что температурно-временная зависимость перехода между состояниями  $\alpha(t, T)$ , которая может быть представлена в виде двумерного графика, предсказывает степени перехода между состояниями не только при постоянных скоростях нагревания, но и при произвольных по температуре и времени режимах термообработки. Кинетические параметры кристаллизации образцов приведены в табл. 1.

Независимый вариант кинетической характеристики кристаллизации с определением изотермических активационных параметров, в частности энергии активации  $E_K$ , по максимальным значениям ряда ДСК-пиков ( $T_{\text{max}}$ ) при нескольких скоростях нагревания ( $\beta$ , К/мин) предоставляет известное уравнение Киссинджера [34, 35]

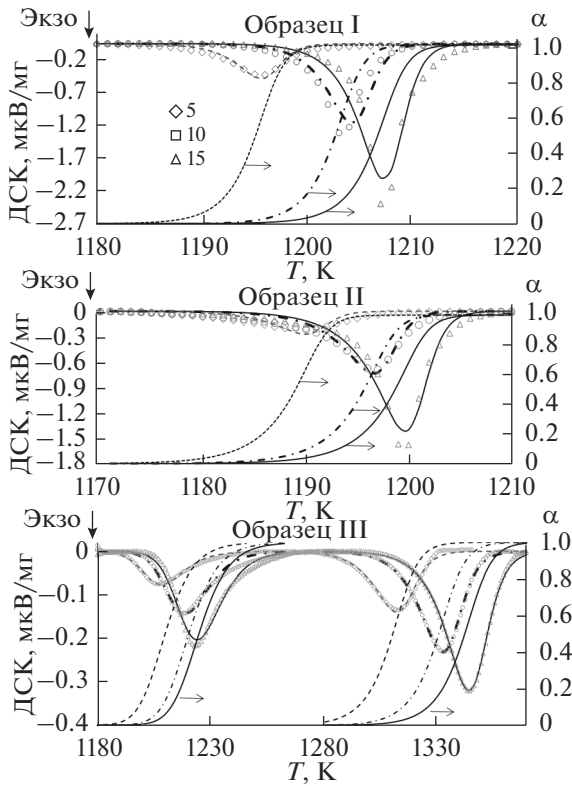


Рис. 4. Экспериментальные (значки) и рассчитанные по уравнениям (4)–(6) (линии) ДСК-пики кристаллизации, а также рассчитанные по уравнению (4) степени кристаллизации ( $\alpha$ ) трех образцов YAG при скоростях нагревания  $\beta = 5, 10, 15$  К/мин.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E_K}{R}\left(\frac{1}{T_{\max}}\right) + \ln A. \quad (7)$$

Найденные по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1/T_{\max}$  (рис. 5) значения энергии активации  $E_K = 1150 \pm 44$  (I),  $1151 \pm 53$  (II) и  $729 \pm 28$  (III-1 (1-й пик)),  $495 \pm 11$  (III-2 (2-й пик))

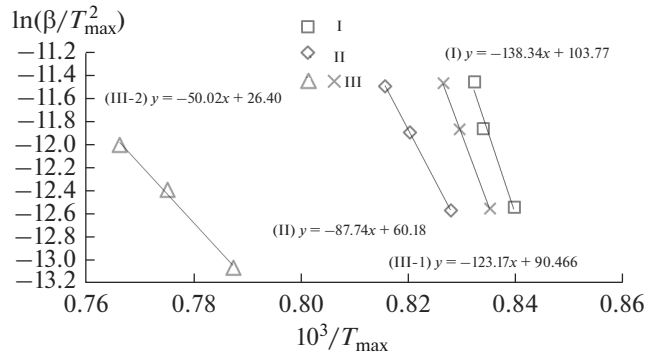


Рис. 5. Линейные зависимости Киссинджера исследованных процессов образования YAG для образцов I, II, III.

кДж/моль, что в общем соответствует данным о золь–гель-процессах получения YAG [12, 14, 36]. Погрешности этой исторически первой методики в кинетике переходов между состояниями и отличия  $E_K$  от  $E_a$  из табл. 1 обусловлены использованием лишь одного максимального значения пика.

Хорошее соответствие рассчитанных ДСК-кривых с экспериментальными данными (рис. 4) указывает на возможность использования параметров кинетической модели (см. табл. 1) для выявления определенных деталей механизма изучаемого процесса кристаллизации. Так, для образца I, с позиции исходной фундаментальной теории КДМ, близкое к четырем значение параметра  $n = 3.95$  свидетельствует о трехмерном росте YAG на образующихся зародышах промежуточной фазы  $YAH \equiv YAlO_3$  (т.н.  $\alpha$ -вариант модели [32]). Для образца II при значении  $n = 2.83$ , близком к трем, с позиции того же варианта, можно допустить, что фазово-химическая стадия зародышеобразования не является лимитирующей относительно диффузионного роста фазы YAG. Однако КДМ принципиально допускает в образце II менее вероятный процесс формирования двумерных, на-

Таблица 1. Параметры кинетики кристаллизации фазы YAG в образцах ксерогелей разного состава (I–III)

$C_N$ , мкВ с/мг			$E_a$ , кДж/моль	$s = \ln(A/c^{-1})$	$n$	$p$	$T_0$ , К		
5*	10*	15*					5*	10*	15*
основные параметры									
Образец I									
36	41	48	1024	96.62	3.95	0.44	1149	1160	1156
Образец II									
22	31	40	1151	109.17	2.83	0.33	1096	1099	1090
Образец III									
22	21	20	729	65.70	4.00	1.99	1099	1102	1096
40	34	32	495	38.33	2.25	0.47	1230	1251	1261

Примечание. Среднеквадратичное отклонение при описании ДСК-пиков  $\pm 0.02$  мкВ с/мг.

\*  $\beta$ , К/мин.

пример чешуйчатых, наночастиц с соответствующим зародышеобразованием по  $\beta$ -варианту [32].

Заметно отличающийся процесс формирования YAG в образце III, по данным РФА, начинается объемной ( $\alpha$ -вариант модели КДМ) кристаллизацией из аморфного состояния моноклинной фазы  $YAM \equiv Y_4Al_2O_9$ , что соответствует значению параметра  $n = 4$  из табл. 1. Однако этот процесс образования YAG заканчивается при нехватке иттрия. Последующее повышение температуры создает условия, когда на зародышах YAM образуется YAG (вторая группа пиков для образца III на рис. 4) с участием промежуточной фазы YAH  $\equiv YAlO_3$  при заметном снижении диффузионно-определяемых активационных параметров. В пользу такого механизма ( $\beta$ -вариант [32] реализации процесса) свидетельствует значение параметра  $n < 3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка кинетических данных кристаллизации алюмоиттриевого граната из рентгеноаморфной фазы, образованной гидрозолями разного состава, по модели КМДЕ позволила для каждой из трех рассмотренных комбинаций прекурсоров предложить соответствующие наборы изотермических параметров. Сечение двумерного графического представления формулы (4) (ТТТ-диаграммы) с найденными параметрами определяет температурно-временной режим термообработки при кристаллизации YAG.

В работе показано, что подбором прекурсоров иттрия и алюминия, анионная часть которых содержит фрагменты “топлива” и “окислителя”, достигается минимальная температура одностадийного, без промежуточных кристаллических фаз, механизма образования YAG.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10110.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alahrache S., Deschamps M., Lambert J., Suchome M.R., Meneses D.D.S., Matzen G., Massiot D., Véron E., Allix M.* Crystallization of  $Y_2O_3-Al_2O_3$  Rich Glasses: Synthesis of YAG Glass-Ceramics // *J. Phys. Chem.* 2011. V. 115. № 42. P. 20499–20506. <https://doi.org/10.1021/jp207516w>
2. *Lee S.-H., Kochawattana S., Messing G.L., Dumm J.Q., Quarles G., Castillo V.* Solid-State Reactive Sintering of Transparent Polycrystalline Nd:YAG Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1945–1950. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01051.x>
3. *Yang H., Qin X., Zhang J., Ma J., Tang D., Wang S., Zhang Q.* The Effect of MgO and SiO<sub>2</sub> Codoping on the Properties of Nd:YAG Transparent Ceramic // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. P. 940–943. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.05.029>
4. *Нейман А.Я., Ткаченко Е.В., Квичко Л.А., Коток Л.А.* Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия // *Журн. неорган. химии.* 1980. Т. 25. № 9. С. 2340–2345.
5. *Книга М.В., Михалева Т.Г., Ривкин М.Н.* Взаимодействие в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3$  // *Журн. неорган. химии.* 1972. Т. XVII. № 6. С. 1744–1746.
6. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции: монография. М.: Химия, 1978. 360 с.
7. *Браун М.* Реакции твердых тел: пер. с англ. / Под ред. Брауна М. и др. М.: Мир, 1983. 360 с.
8. *Mackevicius M., Ivanauskas F., Kareiva A.* Mathematical Approach to Investigation of Synthesis Processes at High Temperatures // *Cent. Eur. J. Chem.* 2012. V. 10. № 2. P. 380–385. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0159-7>
9. *Ivanauskas F., Kareiva A., Lapcun B.* Computational Modelling of the YAG Synthesis // *J. Math. Chem.* 2009. V. 46. № 2. P. 427–442. <https://doi.org/10.1007/s10910-008-9468-2>
10. *Ivanauskas F., Kareiva A., Lapcun B.* Diffusion and Reaction Rates of the Yttrium Aluminium Garnet Synthesis Using Different Techniques // *J. Math. Chem.* 2007. V. 42. № 2. P. 191–199. <https://doi.org/10.1007/s10910-006-9092-y>
11. *Chen D., Jordan E.H., Gell M.* Sol–Gel Combustion Synthesis of Nanocrystalline YAG Powder from Metal–Organic Precursors // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 8. P. 2759–2762. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02505.x>
12. *Agular E.A., Drew R.A.L.* Kinetic Study of Amorphous Yttria–Alumina Fibers Using Differential Thermal Analysis // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 1. P. 43–48. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03275.x>
13. *Wang H.M., Simmonds M.C., Huang Y.Z., Rodenburg J.M.* Synthesis of Nanosize Powders and Thin Films of Yb-Doped YAG by Sol Gel Methods // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3474–3480. <https://doi.org/10.1021/cm0212481>
14. *Gong H., Tang D.-Y., Huang H., Han M.-D., Sun T., Zhang J., Qin X.-P., Ma J.* Crystallization Kinetics and Characterization of Nanosized Nd:YAG by a Modified Sol–Gel Combustion Process // *J. Cryst. Growth.* 2013. V. 362. P. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.12.087>
15. *Hou J.G., Kumar R.V., Qu Y.F., Krsmancovic D.* Crystallization kinetics and Densification of YAG Nanoparticles from Various Chelating Agents // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. P. 1786–1791. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.03.001>
16. *Wu Y.-C., Parola S., Marty O., Villanueva-Ibanez M., Mugnier J.* Structural Characterizations and Waveguiding Properties of YAG Thin Films Obtained by Different Sol–Gel Processes // *Opt. Mater.* 2005. V. 27. P. 1471–1479. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.03.004>
17. *Kutyin A.M., Rostokina E.Ye., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Yunin P.A.* Kinetics and Formation Mechanism of Yttrium Aluminum Garnet

- from an Amorphous Phase Prepared by the Sol–Gel Method // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10616–10623. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.161>
18. *Hay R.S.* Phase Transformations and Microstructure Evolution in Sol–Gel Derived Yttrium–Aluminum Garnet Films // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. № 3. P. 5780–604. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.0578>
  19. *Lo J.-R., Tseng T.-Y.* Phase Development and Activation Energy of the  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$  System by a Modified Sol–Gel Process // *Mater. Chem. Phys.* 1998. V. 56. № 1. P. 56–62. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00139-4)
  20. *Ramanujam P., Vaidhyathan B., Binner J., Anshuman A., Spacie C.* A Comparative Study of the Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet Using Sol–Gel and Co–Precipitation Methods // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 4179–4186. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.075>
  21. *Wang R., Wang Y., Fu Z., Wang H., Wang W., Zhang J., Zhu J.* Phase Evolution of YAG Powders Obtained by Gel Combustion Combined with Field-Assisted Rapid Synthesis Technique // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 6. P. 7289–7295. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.009>
  22. *Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В., Плехович А.Д., Росточкина Е.Е.* Влияние состава исходных золь гидроксидов алюминия-иттрия на свойства порошков алюмоиттриевого граната // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 10. С. 1114–1118.
  23. *Tanner P.A., Law P.-T., Fu L.* Preformed Sol–Gel Synthesis and Characterization of Lanthanide Ion-doped Yttria–Alumina Materials // *Phys. Status. Solidi A.* 2003. V. 199. № 3. P. 403–415. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306683>
  24. *King B., Liu Y., Baskaran S., Laine R., Halloran J.* Yttrium Aluminate Ceramic Fibers via Pre-Ceramic Polymer and Sol–Gel Routes // *Part. Sci. Technol.* 1992. V. 10. № 3–4. P. 121–132. <https://doi.org/10.1080/02726359208906606>
  25. *King B.H., Halloran J.W.* Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Colloidal Sols // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. № 8. P. 2141–2148. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08626.x>
  26. *King B.H., Liu Y. et al.* Fabrication of Yttrium Aluminate Fibers // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1993. V. 14. № 7/8. P. 639–650.
  27. *Li C., Zhang Y., Gong H., Zhang J., Nie L.* Preparation, Microstructure and Properties of Yttrium Aluminum Garnet Fibers Prepared by Sol–Gel Method // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 113. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.025>
  28. *Han K.R., Koo H.J., Lim C.S.* A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 6. P. 1598–1600. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01966.x>
  29. *Borchard H.J., Daniels F.* The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. P. 79. <https://doi.org/10.1021/ja01558a009>
  30. *Колмогоров А.Н.* К статистической теории кристаллизации металлов // *Изв. АН СССР. Сер. матем.* 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
  31. *Johnson W.A., Mehl R.F.* Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth // *Trans. AIME.* 1939. V. 135. P. 416.
  32. *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980. 84 с.
  33. *Янг Д.* Кинетика разложения твердых веществ: пер. с англ. Печерской К.А. / Под ред. Ерофеева Б.В. М.: Мир, 1969. С. 263.
  34. *Gong H., Tang D.-Y., Huang H., Han M.-D., Sun T., Zhang J., Qin X.-P., Ma J.* Crystallization Kinetics and Characterization of Nanosized Nd:YAG by a Modified Sol–Gel Combustion Process // *J. Cryst. Growth.* 2013. V. 362. P. 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.12.087>
  35. *Llópez J., Romero M.M., Jerez A., Laureiro Y.* Generalization of the Kissinger Equation for Several Kinetic Models // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 256. P. 205–211. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02109-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02109-2)
  36. *Wu Y.-C., Parola S., Marty O., Villanueva-Ibanez M., Mugnier J.* Structural Characterizations and Waveguiding Properties of YAG Thin Films Obtained by Different Sol–Gel Processes // *Opt. Mater.* 2005. V. 27. P. 1471–1479. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.03.004>

УДК 539.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАГРЕВА ПОДЛОЖКИ ДО 550°C НА СТРУКТУРУ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2022 г. В. Ф. Шамрай<sup>1</sup>\*, В. И. Калита<sup>1</sup>, В. П. Сиротинкин<sup>1</sup>,  
А. С. Гордеев<sup>1</sup>, А. А. Радюк<sup>1</sup>, Д. И. Комлев<sup>1</sup>

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

\*e-mail: vshamray@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 28.07.2022 г.

Методами рентгеновского анализа и растровой электронной микроскопии исследованы относительно тонкие (~30 мкм) и толстые (100 мкм) плазменные покрытия гидроксиапатита (ГА), напыленные на подогретые до 550°C и неподогретые титановые подложки. Микроструктура покрытий, напыленных на неподогретые подложки, содержит значительное количество дефектов и фрагментирована. Покрытия, напыленные на подогретые подложки, обладают более плотной совершенной микроструктурой. Наличие в толстых покрытиях на подогретых подложках фаз СаО и тетракальциевого фосфата указывает на то, что температура в зоне напыления близка температуре частичного разложения ГА. Формирование выраженной базисной текстуры ГА ( $I(002)/I(211) = 2.72$ ) стимулируется высокой температурой, установившейся при напылении этих покрытий. Обсуждается влияние особенностей структуры на прочность сцепления покрытие–подложка. Рассмотрена корреляция текстурного фактора и адгезии–когезии покрытий.

**Ключевые слова:** плазменные покрытия гидроксиапатита, микроструктура, метод Ритвельда, текстура

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120120

### ВВЕДЕНИЕ

Плазменные покрытия гидроксиапатита (ГА) используются в металлических хирургических имплантах для улучшения их адгезии с костной тканью [1, 2]. Металлические имплантаты имеют хорошие механические свойства. Однако существует проблема, связанная с десятикратной разницей в модулях упругости между металлом и костной тканью и отсутствием между ними биохимического взаимодействия на раннем этапе вживления. Ее позволяет решить нанесение на металлический имплант слоев титана и ГА, обладающих промежуточными модулем упругости и биоактивностью. Для формирования слоев ГА на поверхности импланта используется технология плазменного нанесения покрытий как наиболее эффективная [3, 4].

Структура и свойства плазменных покрытий определяются многими параметрами технологического процесса [5–7]. Их изменение позволяет регулировать степень однофазности покрытий, содержание в них примесных фаз, совершенство базисной текстуры, сцепление покрытия с подложкой и др. В качестве основного параметра плазменного процесса, определяющего кинетику формирова-

ния покрытия, часто рассматривают теплосодержание плазмы. При напылении порошка ГА на холодную подложку обычно образуется покрытие со значительной долей некристаллической составляющей и обедненной гидроксильными группами  $\text{OH}^-$  кристаллического ГА [8–10]. При нагревании подложки, повышении мощности плазмотрона и, соответственно, увеличении теплосодержания плазмы начинается разложение ГА с образованием трикальцийфосфата ( $\alpha$ -ТКФ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), тетракальциевого фосфата (ТТКФ,  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) и СаО. Эти превращения заметно изменяют растворимость ГА-покрытия. Однородность структуры образующегося плазменного покрытия зависит от теплового воздействия, испытываемого индивидуальными частицами в плазменном потоке, которое может быть различным вследствие разного размера частиц, неоднородности плазменного потока и траектории частиц в плазменной струе.

Температура подложки оказывает заметное влияние на структуру плазменных покрытий. Согласно [11, 12], для достижения совершенной структуры плазменного покрытия ГА с выраженной базисной текстурой необходимо, чтобы его частицы поступали на подложку из плазменного потока в полностью

**Таблица 1.** Параметры рентгеновского эксперимента при съемке покрытий 1–3

Покрытие	1	2	3
Максимальная интенсивность рефлексов, имп.	19542	14444	36 146
$R_{wp}$ , %	6.4	7.6	7.2
Число уточняемых параметров	42	43	45
Интервалы съемки по $2\theta$ , град	9–100	9–100	9–109
Величина шага при съемке дифрактограмм, град	0.02	0.02	0.02
Число экспериментальных точек	4551	4551	5001

расплавленном состоянии, а температура подложки была достаточно высокой ( $\sim 600^\circ\text{C}$ ). Прочность сцепления плазменных покрытий с подложкой во многом зависит от способности к расплющиванию и особенностей процесса затвердевания поступающих из плазмы частиц [13]. Высокие уровни адгезии и когезии ГА-покрытия на титановой подложке достигаются за счет активации напыляемых частиц, определяемой мощностью плазменной струи, и титановой подложки, подогреваемой до  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Перегрев напыляемых частиц относительно температуры плавления ГА достигает величины  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . При таком ведении процесса напыления между титановой подложкой и ГА реализуется смачивание, возникает химическое взаимодействие с формированием прочной связи на всей границе между титаном и напыленной частицей. Химическая связь реализуется и между напыленными частицами с появлением эффекта эпитаксии при росте зерен ГА, что обеспечивает высокую степень когезии.

Задача настоящей работы состояла в исследовании изменения структуры плазменных покрытий ГА в зависимости от нагрева подложки до  $550^\circ\text{C}$  с целью развития технологии плазменных ГА-покрытий с регламентированной структурой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия были получены методом плазменного напыления на подложку из титанового сплава ОТ4-1 размером  $100 \times 12 \times 1.5$  мм с использованием универсальной плазменной установки УПУ-3д Ржевского завода “Электромеханика”. Плазменное напыление ГА-процесс многофакторный. Его основные параметры были оптимизированы ранее по величине коэффициента использования материала [14]. В настоящем эксперименте он составлял 78%. В процессе напыления напряжение дуги и ток дуги составляли соответственно 60 В и 350 А. Дистанция напыления была равна 95 мм, линейная скорость перемещения образца относительно плазмотрона – 74 мм/с. Покрытия 1 толщиной 45 мкм были получены напылением на неподогретую подложку, покрытия 2 и 3 толщиной соответственно 35 и 100 мкм – при напылении на под-

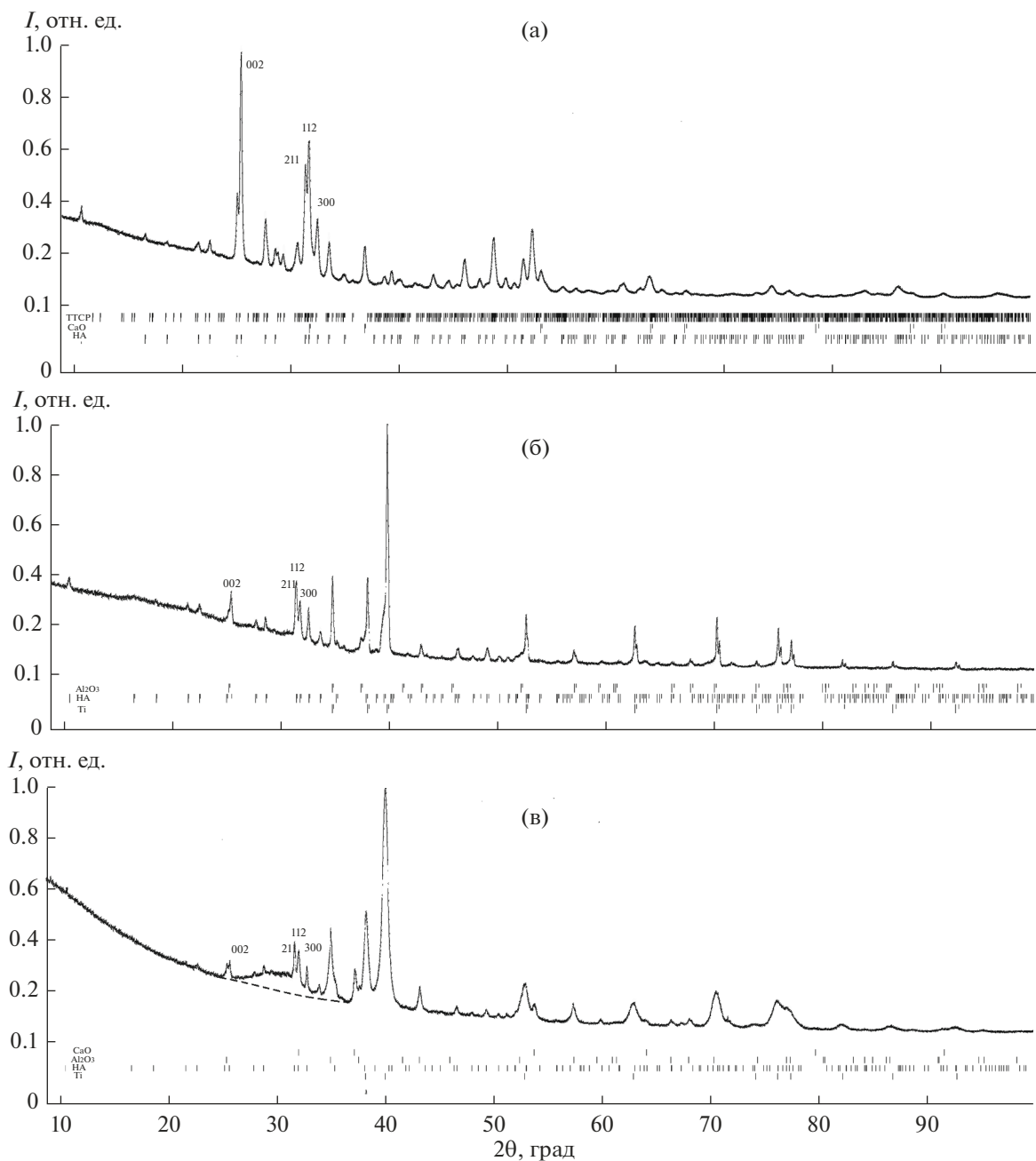
ложку, нагретую до  $550^\circ\text{C}$ . Перед напылением покрытий поверхность подложки обрабатывали абразивом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний размер зерен 700 мкм). Исходный порошок ГА с размером частиц 25–63 мкм был получен помолом ГА, синтезированного осаждением из раствора [15].

Рентгеноструктурные исследования выполнены (табл. 1) по результатам съемки на рентгеновском дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным счетчиком D/teX в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 30 мА. Уточнение кристаллической структуры ГА выполнено методом Ритвельда в программном комплексе Jana 2006 [16]. Фон моделировали с использованием полиномов Лежандра. В течение всего процесса уточнения варьировали положение нулевой точки, масштабные факторы, профильные характеристики дифракционных пиков, периоды решеток. Вклад предпочтительных ориентировок оценивался в модели Марча–Долласа. В качестве начальных позиционных параметров использованы результаты [17] для порошка стехиометрического ГА. Коэффициент интенсивности базисной текстуры ГА оценивали как  $\delta = I(002)/I(211)$ , где  $I(002)$  и  $I(211)$  – интенсивности дифракционных пиков ГА, полученные после уточнения структуры.

Исследование микроструктуры поперечных сечений покрытий проведено на спектрометре JEOL JUMP 9500F. На поверхности шлифов наносили слой золота толщиной 25 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Рентгеноструктурное исследование.** Дифрактограммы исследованных покрытий заметно различаются (рис. 1). На дифрактограмме покрытия, напыленного на неподогретую подложку (рис. 1в, образец 1), в интервале углов  $25^\circ < 2\theta < 35^\circ$  фиксировалось интенсивное гало, которое обычно связывают с присутствием некристаллической составляющей ГА. Оценка степени кристалличности фазы ГА для этого покрытия, выполненная согласно [18, 19], составила  $\sim 35\%$ . Отношение интенсивностей рефлексов  $I(002)/I(211)$  для кристаллической фазы ГА ( $\delta = 0.54$ , табл. 2) практически соответствует бестекстурному состоянию ( $\delta = 0.49$  [17]).



**Рис. 1.** Дифрактограммы покрытий, напыленных на непогреваемую подложку, толщиной 45 мкм (в); на подложку, нагретую до 550°C, толщиной 35 мкм (б); на подложку, нагретую до 550°C, толщиной 105 мкм (а) (приведены индексы Миллера для наиболее интенсивных рефлексов ГА, пунктиром показано положение линии фона при отсутствии аморфной составляющей) и эталонного образца ГА (г).

Рефлексы несколько уширены по сравнению с эталоном. Наличие интенсивных рефлексов, отвечающих титановой подложке (рис. 1в, образцы 1, 2), указывает на то, что рентгеновское излучение при прохождении слоя ГА поглощается в нем не полностью. Помимо ГА и титана, на дифрактограмме покрытия 1 проявились рефлексы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (абразивная обработка перед напылением, содержание

остаточного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигает 40%) и слабые рефлексы фазы CaO.

В покрытии 2 рефлексы ГА уширены по сравнению с эталоном и кристаллической фазой покрытия 1. Малая величина отношения интенсивностей дифракционных линий ( $I(002)/I(211) = 0.84$ ) обусловлена тем, что выраженная базисная текстура в этом покрытии не сформирована. Так же, как и в покрытии 1, на дифрактограмме покрытия 2

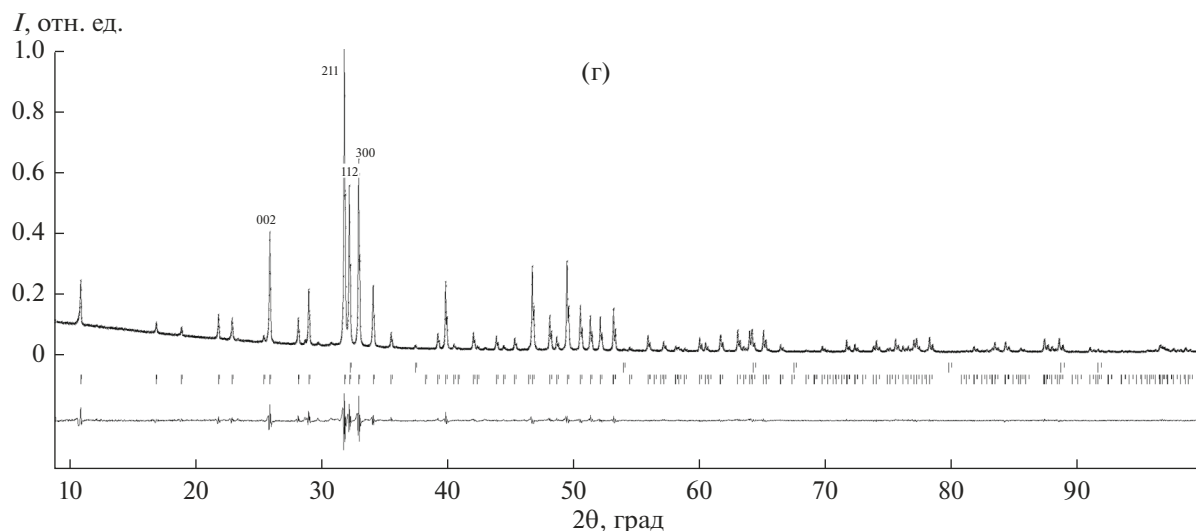


Рис. 1. Окончание

присутствуют интенсивные рефлексы, отвечающие титановой подложке и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Отсутствие на дифрактограмме покрытия 3 рефлексов титана и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что рентгеновское излучение поглощается полностью материалом покрытия. Согласно оценке, выполненной при исследовании микроструктуры, его толщина составляет  $\sim 100$  мкм. ГА-фаза в этом покрытии характеризуется достаточно высоким фактором интенсивности базисной текстуры:  $\delta = 2.7$ . Рефлексы ГА на дифрактограмме заметно уширены. Помимо ГА, покрытие содержит фазы ТТКФ и СаО.

**Исследование микроструктуры.** После обработки поверхности подложки абразивом на ней формируются зубцы размытой формы, хаотически рас-

пределенные по поверхности, глубина впадин между которыми составляет 5–50 мкм (рис. 2а).

Сечение поверхности тонкого покрытия 1, напыленного без подогрева, воспроизводит рельеф поверхности титановой подложки после абразивной обработки (рис. 2б, 2в). В материале этого покрытия присутствуют полости (поры) размером до 5 мкм. На рис. 2б, 2в можно различить также дефекты, образовавшиеся на границе подложка–покрытие. Из рис. 2в видно также, что покрытие фрагментировано на отдельные блоки и не выглядит, как монолитное образование.

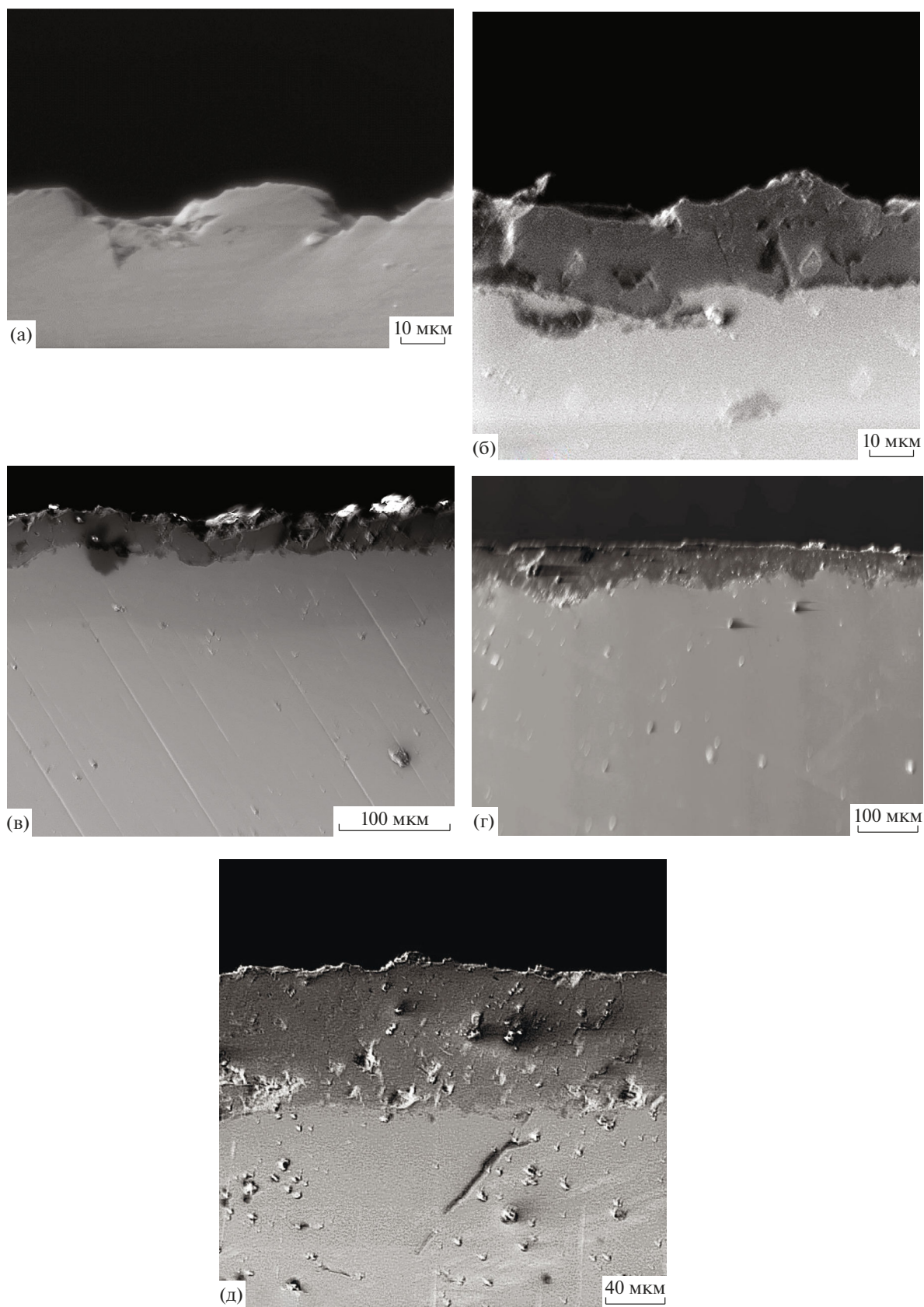
Тонкое покрытие ГА, нанесенное на подогреваемую подложку (рис. 2г), имеет монолитную структуру и практически не содержит дефектов типа полостей или пор. Впадины между гребнями

Таблица 2. Результаты рентгеновского анализа покрытий 1–3

Образец		1	2	3	Эталон
“Фазовый состав”	ГА	60.5	49	62	$\sim 100$
	Ti	28.0	37	–	–
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.7	14	–	–
	СаО	2.8	–	12	$< 2$
	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	–	–	26	–
$\delta$		0.54	0.84	2.72	0.45
FWHM		0.14	0.16	0.24	0.054
$a$ , Å		9.382	9.395	9.404	9.416
$c$ , Å		6.879	6.892	6.902	6.888

Примечание. “Фазовый состав” – суммарные интенсивности рефлексов фаз, присутствующих на дифрактограммах;  $\delta$  – фактор интенсивности базисной текстуры ( $I(002)/I(211)$ ); FWHM – полуширина на полувывоте рефлекса 300;  $a$ ,  $c$  – периоды решетки ГА.





**Рис. 2.** Микроструктура сечений подложки (а); покрытий, напыленных на непогреваемую подложку (б, в); покрытий, напыленных на подложки, нагретые до 550°С, толщиной 35 (г) и 100 мкм (д).

поверхности подложки заполнены плотно материалом покрытия. На поперечном сечении поверхность ГА-покрытия аппроксимируется практически прямой линией.

Толстое покрытие ГА, нанесенное на подогреваемую подложку (рис. 2д), характеризуется микроструктурой, аналогичной покрытию 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты в целом соответствуют представлениям, сложившимся в литературе, о механизмах формирования ГА-покрытий при плазменном напылении [1–8, 20].

Наиболее часто обсуждается образование гало на дифрактограммах плазменных покрытий ГА, напыленных на неподогреваемую подложку (рис. 1в, образец 1). Во многих работах его рассматривают как следствие аморфизации ГА [9, 18, 19]. Наиболее вероятное объяснение образования ГА в аморфном состоянии основывается на хорошо известной тенденции к формированию аморфных фаз при быстром затвердевании жидкостей с составом, близким эвтектике, как это имеет место в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ . Аморфизация ГА не рассматривается, однако, в качестве единственно возможной причины возникновения гало. В результате электронно-микроскопических исследований быстрозакаленных образцов ГА, на дифрактограммах которых присутствует четко выраженное гало, обнаруживают мелкокристаллическую фракцию ГА [21, 22]. Согласно [23, 24], гало формируется в результате суперпозиции рефлексов, отвечающих аморфной и мелкокристаллической фазам.

При напылении на неподогреваемую подложку (покрытие 1) индивидуальные полностью расплавленные частицы ГА, расплющиваясь, быстро охлаждаются при соударении с подложкой, переходя в аморфное или мелкокристаллическое состояние, а не расплавившиеся или частично расплавленные частицы оказываются вкрапленными в покрытие. Способность частиц расплющиваться при напылении определяется их кинетической энергией, которая должна преодолеть силу, зависящую от вязкости капли и поверхностного натяжения. В дисках неправильной формы, образующихся при напылении на неподогреваемую подложку, затвердевают прежде всего нижние и краевые слои, через которые осуществляются граничные контакты между частицами в покрытии. Поступающие из плазмы частицы, равномерно покрывая поверхность подложки, воспроизводят ее рельеф. При этом форма затвердевающих частиц во многом определяется малой степенью химического взаимодействия между напыляемым покрытием и подложкой, вследствие чего после стадии максимальной деформации жидких частиц возникает их частичная деформация и

формируются плоские звездочки, периферийная часть которых приподнята над подложкой, что способствует возникновению пористости [25]. В этом случае прочная связь между напыленными частицами, характерная для монолитного материала, реализуется лишь на 4–22% площади их соприкосновения при пористости от ~19 до 7%. Теплоотвод при затвердевании различных частей таких частиц осуществляется по-разному. В центральной части частиц, где устанавливается хороший тепловой контакт, тепло отводится в подложку, в этом же направлении растут и кристаллиты. От периферийных областей напыленных частицы тепло отводится уже не в подложку, а в основном через центральную область.

При нагревании подложки (покрытие 2) существенно изменяются условия формирования структуры покрытия. Уменьшаются вязкость материала капель и их поверхностное натяжение. Как отмечается в [26, 27], повышение температуры подложки приводит к увеличению смачиваемости затвердевающих расплавленных капель. Поэтому на начальном этапе затвердевания частицы, проскальзывая относительно подложки и друг относительно друга, начинают заполнять впадины в рельефе подложки. В дальнейшем с увеличением толщины формируется поверхность покрытия, которая закрывает вершины рельефа.

На дифрактограмме толстого покрытия 3, напыленного на подогретую до  $550^\circ\text{C}$  подложку, фиксируются выделения ТТКФ и  $\text{CaO}$ . Их образование, так же как и  $\alpha$ -ТКФ [8, 10], наблюдается при частичном разложении ГА в результате нагревания до температур, близких  $1550^\circ\text{C}$ . При более низких температурах стехиометрический ГА разлагается с образованием оксиапатита (ОА)  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O})$  и потерей воды. Поскольку существуют трудности в образовании ОА, эти материалы или оксигидроксиапатит (ОГА) содержат остаточные гидроксильные группы  $\text{OH}^-$ . Структурные изменения, связанные с образованием ОГА, рентгеновскими исследованиями обычно не фиксируются.

Низкое значение фактора интенсивности базисной текстуры кристаллической фракции ГА-покрытия 1 (табл. 2), по-видимому, связано с разупорядочением кристаллической структуры в результате воздействия высоких температур в плазменном потоке. Другой механизм формирования слаботекстурного состояния кристаллического ГА в этих покрытиях возникает вследствие формирования аморфной фазы, которая под действием тепловых потоков плазмы и последующих напыляемых частиц переходит в нанокристаллическое состояние. Эти кристаллы формируются в отсутствие градиента температур, поэтому они не текстурированы, что ранее и наблюдали при напылении порошков ГА на неподогретую подложку [28].

В образце 3 фактор  $\delta$  имеет достаточно высокое значение (2.7). В качестве необходимых условий для создания интенсивной базисной текстуры в плазменных покрытиях ГА ( $\delta \sim 3.5$ ) обычно рассматривают достаточно высокую мощность плазмы, необходимую для полного расплавления в ней частиц ГА; наличие высокого температурного градиента, перпендикулярного поверхности подложки и повышенную температуру подложки [6, 11, 12]. Еще один фактор, оказывающий существенное влияние на формирование текстуры, это тепло, выделившееся при кристаллизации поступающих частиц ( $\Delta K$ ). В проведенных экспериментах мощность плазмы фиксируется. Можно допустить также, что тепло, отдаваемое подложкой, нагретой до одной и той же температуры ( $550^\circ\text{C}$ ), одинаковое для образцов 2 и 3. Поэтому в рамках рассматриваемого приближения повышенное значение  $\delta$  в образце толстого покрытия обусловлено перегревом за счет большей величины  $\Delta K$ , поскольку масса частиц ГА в нем больше, и большим градиентом температур. Возможность разделения этих вкладов будет рассматриваться в ходе дальнейших исследований. В то же время, помимо указанных выше, необходимо оптимизировать и другие факторы, определяющие процесс плазменного напыления и кристаллизации покрытий ГА, например разброс в размерах напыляемых частиц.

Возникновение интенсивной базисной текстуры стимулируется также химическим взаимодействием напыляемых частиц с титановой подложкой или с уже напыленными частицами, в результате чего возникает теплоотвод в направлении подложки. Рост кристаллитов искажается при наличии в покрытии частиц с малой степенью деформации, что оказывается возможным вследствие распределений Гаусса по размеру напыляемых частиц, их температуре и скорости при полете к подложке.

Рефлексы на дифрактограммах всех исследованных покрытий несколько уширены. Если для покрытия 1 уширение рефлекса 300 относительно невелико  $\text{FWHM}(300) = 0.14$ , то в покрытии 3 его величина составляет  $\approx 0.25$ . Вследствие того, что тепловое воздействие при затвердевании покрытия 3 максимально (большая масса затвердевающих частиц, подогрев подложки), это уширение, по-видимому, не могло возникнуть за счет измельчения микроблоков. Поскольку энергия индивидуальных частиц, поступающих с плазменным потоком и ударяющихся о подложку, зависит от неоднородности потока, их размера и траекторий, возможны градиенты по химическому составу и изменения в структуре, приводящие к вариации периодов решетки в объеме покрытия. Можно предположить также, что в покрытиях 2 и 3 уширение рефлексов обусловлено процессами частичного распада ГА [8, 10] и, как следствие, трансфор-

мацией его кристаллической решетки. Это предположение подтверждается повышением содержания ГА-фазы в покрытии до 98% после гидротермической обработки при  $650^\circ\text{C}$  в атмосфере водяного пара [8].

Выявленные особенности структуры плазменных покрытий ГА играют существенную роль в формировании механических свойств, в т.ч. прочности сцепления с подложкой, которые заметно выше у покрытий, напыленных на подогреваемую подложку [29, 30].

По-видимому, вследствие активации химического взаимодействия и смачиваемости ГА при напылении на подогреваемую подложку формируется более совершенная плотная микроструктура, в которой практически отсутствуют дефекты, характерные для покрытий, напыленных на холодную подложку. Нагрев подложки способствует также удалению с ее поверхности остаточной воды и летучих компонентов, присутствие которых приводит к образованию пузырей на границе покрытие–подложка. Как следствие, можно ожидать усиления взаимодействия между ГА-покрытием и титаном подложки, в результате которого образуются оксиды титана, увеличивающие прочность соединения покрытия и подложки [1, 29–31]. Напыление на подогретую подложку позволяет устранить трещины, которые формируются при термообработке ГА-покрытия, напыленного на неподогретую подложку. Такую термообработку ГА-покрытия проводят для получения равновесной структуры, а трещины возникают из-за существенной разности КТР Ti и ГА.

Следует отметить, что текстурные исследования позволяют выполнять количественный неразрушающий контроль качества газотермических покрытий, что не достигается другими методами исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерная особенность структуры исследованных толстых покрытий, напыленных на подогретую до  $550^\circ\text{C}$  подложку, – повышенное содержание фаз CaO и ТТКФ ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ). В структуре тонких покрытий ГА на неподогретой подложке в качестве одной из основных фиксируется аморфно-мелкокристаллическая составляющая, ранее наблюдавшаяся во многих исследованиях.

Присутствие в толстых покрытиях ГА фаз CaO и ТТСП указывает на частичное разложение ГА, возможное при достаточно высоких температурах, возникающих в зоне напыления покрытий за счет тепла плазмы, кристаллизационного тепла от поступающих частиц и нагретой подложки.

Повышенная смачиваемость на границах частица–подложка, частица–частица в покрытиях на подогретой подложке приводит при соударе-

нии к формированию плотной микроструктуры с достаточно гладкой поверхностью покрытия. Микроструктура тонких покрытий на неподогреваемых подложках содержит значительное количество пустот, их поверхности воспроизводят шероховатый рельеф поверхности подложки.

Использованный в работе метод напыления плазменных покрытий ГА на подогретую до 550°C титановую подложку позволил получить покрытие толщиной ~100 мкм с плотной структурой и хорошим заполнением неровностей поверхности подложки. Покрытие характеризуется достаточно высокой базисной текстурой ( $\delta \sim 2.7$ ). Для повышения  $\delta$  необходимо продолжить оптимизацию не только основных (температура плазмы, температура подложки, градиент температуры на поверхности подложки), но и других параметров технологического процесса, среди которых наиболее перспективным представляется уменьшение разброса в размерах частиц напыляемого порошка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berndt C.C. et al.* A Review of Hydroxyapatite Coatings Manufactured by Thermal Spray // *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*. Berlin, Heidelberg: Springer., 2014. P. 267–329.
2. *Sun L., Berndt C.C., Gross K.F., Kucuk A.* Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review // *J. Biomed. Mater. Res. Part B*. 2001. V. 58. P. 570–592.
3. *Heimann R.B.* Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings as Biocompatible Intermediaries between Inorganic Implant Surfaces and Living Tissue // *J. Therm. Spray Technol.* 2018. V. 27. P. 1212–1237.
4. *Dorozhkin S.V.* Review Calcium Orthophosphate Deposits: Preparation, Properties and Biomedical Applications // *Mater. Sci. Eng., C*. 2015. V. 55. P. 272–326.
5. *Калита В.И., Комлев Д.И., Радюк А.А., Комлев В.С., Шамрай В.Ф., Сиротинкин В.П., Федотов А.Ю.* Зависимость фазового состава фосфатных плазменных покрытий от температуры подложки и гидротермической обработки // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 6. С. 627–631. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21060038>
6. *Liu X., He D., Zhou Z., Wang G., Wang Z., Wu X. et al.* Atmospheric Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings with (002) Texture // *J. Therm. Spray Technol.* 2018. V. 27. P. 1291–1301.
7. *Deram V., Minichiello C., Vannier R.-N., Le Maguer A., Pawlowski L., Murano D.* Microstructural Characterizations of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 166. P. 153–159.
8. *Mittal M., Nath S.K., Prakash S.* Splat Formation and Degradation of Hydroxyapatite During Plasma Spraying Process // *Adv. Mater. Sci.* 2011. V. 11. P. 26–36.
9. *Gross K.A., Berndt C.C., Herman H.* Amorphous Phase Formation in Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. V. 39. P. 407–414.
10. *Domnati I., Grossin D., Combes C., Rey C.* Plasma-Sprayed Apatite Coatings: Review of Physico-Chemical Characteristics and Their Biological Consequences // *J. Med. Biol. Eng.* 2014. V. 34. P. 1–7.
11. *Wang Y., Fan T., Zhou Z., He D.* Hydroxyapatite Coating with Strong (002) Crystallographic Texture Deposited by Micro-plasma Spraying // *Mater. Lett.* 2016. V. 185. P. 484–487.
12. *Liu X., He D., Wang Y., Zhou Z., Wang G., Tan Z. et al.* The Influence of Spray Parameters on the Characteristics of Hydroxyapatite In-Flight Particles, Splats and Coatings by Micro-plasma Spraying // *J. Therm. Spray Technol.* 2018. V. 27. P. 667–679.
13. *Li C.J., Yang G.I., Li C.X.* Development of Particles Interface Bonding in Thermal Spray Coatings: A Review // *J. Therm. Spray Technol.* 2012. V. 22. P. 192–206.
14. *Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S., Fedotov A.Yu., Radyuk A.A.* Hydroxyapatite-Based Coatings for Intraosteal Implants // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2016. V. 7. P. 486–492.
15. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2014. 201 с.
16. *Petricek V., Dusek M.* JANA98. The Crystallographic Computing System. Praha: Institute of Physics Academy of Sciences of the Czech Republic, 2000.
17. *Shamray V.F., Sirotkin V.P., Smirnov I.V., Kalita V.I., Fedotov A.Yu., Barinov S.M. et al.* Structure of the Hydroxyapatite Plasma-sprayed Coatings Deposited on Pre-heated Titanium Substrates // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 9105–9109.
18. *Levingstone T.J., Ardhaoui M., Benyounis K., Looney L., Stokes J.T.* Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings: Understanding Process Relationships Using Design of Experiment Analysis // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 283. P. 29–36.
19. *Morks M.F., Kobayshi A.* Effect of Gun Current on the Microstructure and Crystallinity on Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 7136–7142.
20. *Иевлев В.М.* Покрытия на основе фосфатов кальция для металлических имплантатов // *Успехи химии*. 2013. Т. 82. № 2. С. 131–149.
21. *Suvorova E.I., Buffat P.A.* Electron Diffraction from Micro- and nanoparticles of Hydroxyapatite // *J. Microsc.* 1999. V. 196. P. 46–58.
22. *Суворова Е.И., Клечковская В.В., Бобровский В.В., Хамчуков Ю.Д., Клубович В.В.* Наноструктура покрытия, полученного плазменным распылением гидроксипатита // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 5. С. 934–939.
23. *Tong W., Yang Z., Zhang X., Yang A., Jiaming Feng J., Cao Y., Chen J.* Studies on Diffusion Maximum in X-ray Diffraction Patterns of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. V. 40. P. 407–413.
24. *Feng C.F., Khor K.A., Liu E.J., Cheang P.* Phase Transformations in Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings // *Scr. Mater.* 2000. V. 42. P. 103–109.
25. *Mutter M., Mauer G., Mucke R., Guillon O., Vaßen R.* Systematic Investigation on the Influence of Spray Parameters on the Mechanical Properties of Atmospheric Plasma-Sprayed YSZ Coatings // *J. Therm. Spray Technol.* 2018. V. 27. P. 566–580.

26. Wang Y., Bai Y., Wu K., Zhou J. et al. Flattering and Solidification Behavior of In-Flight Droplets in Plasma-Spraying and Micro/Macro Bonding Mechanisms // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 834–846.
27. Fukumoto M., Yang K., Tanaka K., Usami T., Yasui T., Yamada M. Effect of Substrate Temperature and Ambient Pressure on Heat Transfer at Interface between Molten Droplet and Substrate Surface // J. Therm. Spray Technol. 2011. V. 20. P. 48–58.
28. Liu X.-M., He D.-Y., Zhou Z., Wang G.-H., Wang Z.-J., Wu X., Tan Z. Atmospheric Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings with (002) Texture // J. Therm. Spray Technol. 2018. V. 27. P. 1291–1301.
29. Kalita V.I., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Radyuk A.A., Komlev V.S., Mamonov V.I., Sevost'ianov M.A., Baikin A.S. The Shear Strength of Ti–HA Composite Coatings for Intraosseous Implants // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2017. V. 8. № 2. P. 296–304.
30. Saber-Samandari S., Alamara K. Calcium Phosphate Coating: Morphology Micro-Structure and Mechanical Properties // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 563.
31. Kalita V.I., Radyuk A.A., Komlev D.I., Ivannikov A.Yu., Komlev V.S., Demin K.Yu. The Boundary between the Hydroxyapatite Coating and Titanium Substrate // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2017. V. 8. № 3. P. 444–451.

УДК 621.762:621.777+620.178.15+544.45

## ВЛИЯНИЕ Al НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВС-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–V

© 2022 г. Ю. В. Богатов<sup>1</sup>, В. А. Щербаков<sup>1</sup>, \*, Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>, А. Е. Сычев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Изучено влияние малой добавки алюминия на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики металлокерамического композита на основе системы Ti–V, полученного методом СВС-компактирования. Показано, что добавка алюминия в количестве 2 мас. % повышает содержание TiB<sub>2</sub> и α-Ti в структуре композитов. Оценка параметров ячейки титана по методу Ритвельда (пакет Japa2006) показала, что при совокупном легировании кислородом и алюминием происходит уменьшение объема ячейки титана и стабилизация α-Ti. Композиты, легированные Al, вследствие повышенного содержания Ti-связки, обладают более высокой прочностью при сжатии и низкой микротвердостью (HV).

**Ключевые слова:** СВС-компактирование, скорость и температура горения, металлокерамика Ti–V, фазовый состав, предел прочности при сжатии, микротвердость

**DOI:** 10.31857/S0002337X2212003X

### ВВЕДЕНИЕ

Металлокерамические композиты на основе системы Ti–V обладают высокой твердостью, жаропрочностью, износостойкостью, высокими электро- и теплопроводностью в сочетании с низким удельным весом [1–5] и широко используются в различных областях техники: ракетостроении, авиационной технике, автомобильной промышленности и медицине [6–8]. Эффективным методом получения этих композитов является прессование в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-компактирование) [9]. Экзотермическое взаимодействие в системе Ti–V происходит в широком интервале содержания бора: от 8.3 до 56 мас. % [10]. Несмотря на возможность горения реакционной смеси при широком изменении соотношения титана и бора, на основе этой системы был разработан один металлокерамический композит – твердый инструментальный материал (СТИМ-4) с мольным содержанием бора 0.4–0.6 [11, 12]. При мольном содержании бора в реакционной смеси Ti + V от 0.4 до 1.0, согласно [4, 5, 12], фазовый состав композитов соответствует диаграмме Ti–V [13] (рис. 1). Механическая активация (МА) порошков Ti + 18.5 мас. % V приводит к изменению фазового состава металлокерамических композитов [14, 15]. Без МА основными фазами являлись TiV с размером частиц

30–50 мкм и Ti. После МА СВС-композит состоит из TiB<sub>2</sub> с размером зерен менее 2 мкм и Ti. Основной причиной формирования неравновесного фазового состава в композитах TiB<sub>2</sub>–Ti может являться повышение содержания примесей O и N. Кислород и азот, являясь примесями внедрения, повышают температуру полиморфного превращения Ti [16]. Увеличение концентрации O и N в титановой связке после МА стабилизирует диборид титана в структуре СВС-композита. Недостатками легирования титановой связки в композитах Ti–V кислородом и азотом является снижение пластичности титана и увеличение хрупкости композита. Таких недостатков можно избежать при использовании Al в качестве легирующего элемента. Алюминий повышает пластичность, прочность, жаропрочность, модуль упругости титана, уменьшает склонность к водородной хрупкости [17].

Целью работы является исследование влияния Al на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства металлокерамических композитов на основе системы Ti–V.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакционные смеси готовили с использованием порошков титана, алюминия и бора. Характеристики исходных порошков представлены в табл. 1.

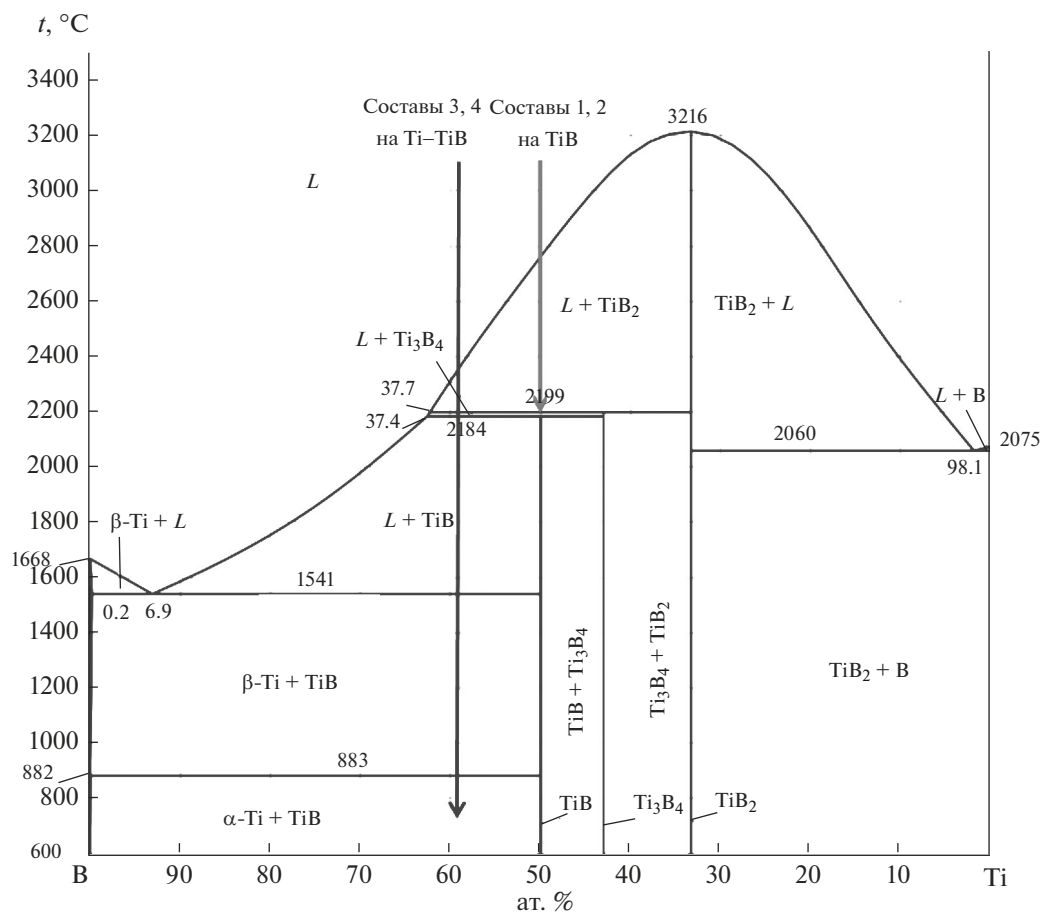


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ti–B.

В качестве объектов исследования выбраны две смеси (без Al), составы которых рассчитывали на образование однофазного (TiB) или двухфазного (TiB и Ti) продукта. Для модификации фазовых составов в смеси вводили 2 мас. % Al. Составы реакционных смесей представлены в табл. 2.

Реакционные смеси готовили следующим образом. Смеси 1 и 3 смешивали в стальной шаровой мельнице объемом 2.5 л при скорости вращения барабана 60 об./мин и массовом соотношении шихты и шаров 1 : 4 в течение 20 ч. Для получения смесей 2 и 4 в приготовленные смеси 1 и 3 добавляли порошок Al и дополнительно смешивали в течение 10 ч в тех же условиях. Материал шаров – сталь ШХ15, диаметр шаров – 25 мм. Образцы массой 100 г и диаметром 58 мм прессо-

вали из смесей 1–4 под давлением 20 МПа до относительной плотности 0.62–0.65.

Прессованные образцы помещали в реакционную пресс-форму в окружении теплоизолятора из кварцевого песка дисперсностью 200–500 мкм. Крупнодисперсный теплоизолятор обеспечивал удаление примесного газа, выделяющегося в волне горения, и квазиизостатическое прессование конечного продукта. Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью на цилиндрической поверхности образца. После завершения горения горячий продукт выдерживали под давлением 100 МПа в течение 10 с. Получение композитов методом СВС-компактирования описано в [9].

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Реагент	Марка порошка		Содержание, мас. %	d, мкм
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	99	45
Al	АСД-1	ТУ 14-22-592	99.7	40
B	Бор аморфный	ТУ 113-12-132-83	93	0.2

**Таблица 2.** Состав и параметры горения реакционных смесей

Смесь	Состав, мас. %			$U_r$ , см/с	$t_r$ , °С
	Ti	B	Al		
1	81.5	18.5	—	5.0	2100
2	79.9	18.1	2	5.0	2050
3	87.5	12.5	—	1.5	1650
4	85.75	12.25	2	1.6	1600

Температуру ( $t_r$ ) и скорость горения ( $U_r$ ) в условиях технологической схемы СВС-компактирования измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм по методике [18]. Сигналы термопар регистрировали аналого-цифровым преобразователем с частотой регистрации 1 кГц. Полученные значения  $U_r$  и  $t_r$  усредняли по результатам трех экспериментов. Ошибка измерений не превышала 3%.

Предел прочности при сжатии определяли с помощью универсальной испытательной машины Instron-1195 на образцах размером  $5 \times 5 \times 8$  мм при скорости нагружения 2 мм/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных композитов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием порошковой базы данных PDF-2. Количественный РФА проводился методом Ритвельда (пакет Jana2006) [19]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [20]. Уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, параметры элементарной ячейки, текстура и содержание фаз.

Микроструктуру и элементный состав композитов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 XT. Средний размер структурных составляющих в композитах определяли методом хорд по выборке не менее 150 зерен [21]. Микротвердость композитов по Виккерсу измеряли на твердомере ПМТ-3 (вдавливание четырехгранной алмазной пирамидки с нагрузкой 1 Н) согласно ГОСТ 2999-75.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Параметры горения и фазовый состав композитов.** В табл. 2 представлены параметры горения образцов, спрессованных из смесей 1–4. Видно, что скорость ( $U_r$ ) и температура горения ( $t_r$ ) образцов, спрессованных из смесей 1 и 2, выше по сравнению с образцами из смесей 3 и 4 вследствие более высокого содержания бора. Добавка 2 мас. % Al не приводит к существенным изменениям параметров горения смесей.

На рис. 2 представлены дифрактограммы синтезированных композитов. По данным РФА, в зависимости от соотношения титана и бора композиты содержат Ti, TiB,  $\text{Ti}_3\text{B}_4$  и  $\text{TiB}_2$  (табл. 3). Рефлексы Ti во всех композитах существенно смещены в область меньших углов, что указывает на увеличение параметров элементарной ячейки Ti по сравнению со стандартным значением, представленным в базе PDF2. Из данных табл. 4 видно, что композиты 1 и 3 содержат титан с наибольшим объемом элементарной ячейки (рис. 3). Можно предположить, что при сохранении гексагональной структуры объем ячейки титана зависит от содержания в ней атомов кислорода, бора и алюминия. Отметим, что влиянием атомов бора можно пренебречь из-за ничтожно малой растворимости бора в титане (0.003–0.005 мас. %). Влияние кислорода может быть более значительным, т.к. он образует с титаном растворы внедрения состава  $\text{TiO}_x$  ( $x = 0-0.5$ ) с сохранением структурного типа Ti и понижением симметрии его кристаллической структуры.

Состав и параметры ячейки  $\alpha$ -Ti уточняли по методу Ритвельда, используя структурные данные  $\text{Ti}_3\text{O}$  (PDF2 000-73-1583), известную пр. гр.  $P\bar{3}1c$  и параметры элементарной ячейки, близкие к полученным экспериментальным значениям. Анализ заселенности позиций атомов кислорода в  $\text{Ti}_3\text{O}$  показал, что содержание кислорода ( $x$ ) симбатно изменению метрики и объема ( $V$ ) элементарной ячейки  $\text{TiO}_x$  (табл. 4). Полученные результаты указывают на то, что объем элементарной ячейки  $\text{TiO}_x$  в легированных композитах 2 и 4 меньше, чем в нелегированных 1 и 3. Уменьшение содер-

**Таблица 3.** Содержание структурных составляющих в композитах

Композит	C, мас. %			
	$\text{TiB}_2$ ( $P6/mmm$ )	TiB ( $Pnma$ )	$\text{Ti}_3\text{B}_4$ ( $Immm$ )	$\text{TiO}_x$ ( $P\bar{3}1c$ )
1	15	40	29.2	15.8
2	57.6	0	0	42.4
3	1.1	73.6	0	25.3
4	17.3	52	0	30.7



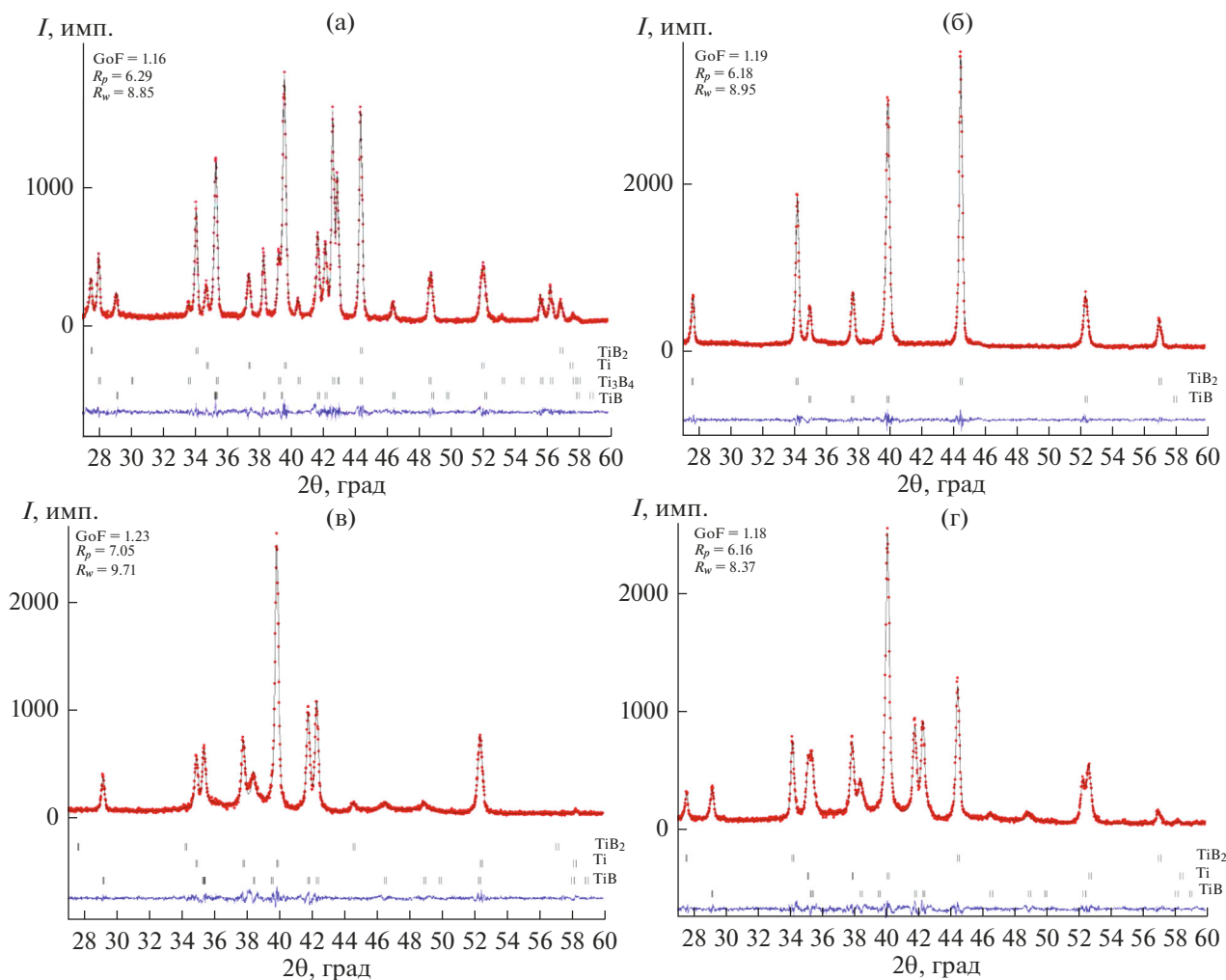


Рис. 2. Дифрактограммы композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

жания кислорода в  $\alpha$ -Ti, по-видимому, связано с образованием оксида алюминия. Однако низкое содержание затрудняет определение оксида алюминия в композите. Важно отметить, что небольшая добавка алюминия позволяет значительно увеличить содержания в композитах  $\alpha$ -Ti и  $TiB_2$  (табл. 3).

**Микроструктура металлокерамических композитов.** Легирование алюминием изменяет не только фазовый состав, но и микроструктуру композитов.

На рис. 4 представлена микроструктура синтезированных композитов. Видно, что композит 1 содержит зерна  $TiB$  игольчатой формы длиной 20–50 мкм, зерна  $Ti_3B_4$  размером 5–10 мкм и зерна  $TiB_2$  размером 0.5–2.0 мкм (рис. 4а). Зерна боридных фаз окружены титановой связкой. Легированный алюминием композит 2 содержит только одну боридную фазу –  $TiB_2$  с размером зерен 0.1–2.0 мкм (рис. 4б). Композит 3 содержит фазы

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки фазы  $TiO_x$  в композитах

Композит	$x$	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Ti, PDF2 44-1294	0	$R\bar{6}_3/mmc$	2.9505	4.6826	35.3
1	0.33	$P\bar{3}1c$	2.9745(1)	4.7980(3)	36.8
2	0.24		2.9578(3)	4.7677(6)	36.1
3	0.3		2.9693(2)	4.7626(4)	36.4
4	0.12		2.9467(4)	4.7451(7)	35.7

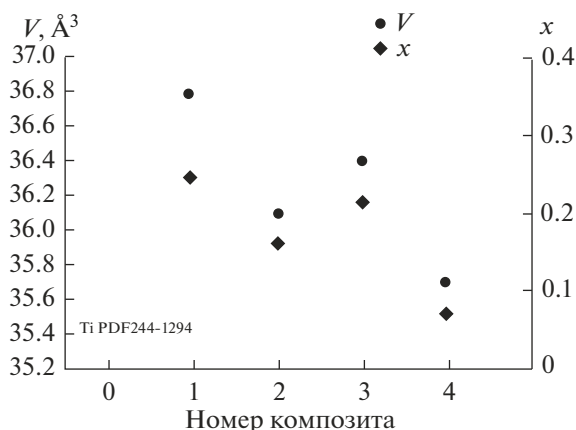


Рис. 3. Объем элементарной ячейки  $\text{TiO}_x$  и доля кислорода  $x$  в композитах 1–4.

Ti и TiB с размером частиц 0.1–1.0 мкм (рис. 4в). В легированном композите 4 формируется дополнительная по отношению к композиту 3 фаза –  $\text{TiB}_2$ . На рис. 4г видно, что частицы  $\text{TiB}_2$  с размером менее 1 мкм образуют агломераты размером  $\approx 100$  мкм.

Анализ показал, что легирование алюминием приводит к изменению фазового состава и размера структурных составляющих. Добавка Al к смеси 1, рассчитанной на синтез моноборида титана TiB, приводит к формированию композита 2, содержащего  $\alpha$ -Ti и  $\text{TiB}_2$ .

Композит 3 содержит фазы Ti, TiB и минимальное ( $\sim 1$  мас. %) количество  $\text{TiB}_2$  (табл. 3). При содержании 12.5 мас. % бора фазовый состав композита 3 является равновесным и соответствует диаграмме состояния (рис. 1). Отметим, что легирование алюминием композита 3 приводит к появлению  $\text{TiB}_2$ , в результате СВС-продукт содержит фазы Ti, TiB и  $\text{TiB}_2$  (табл. 3, рис. 4г).

Известно [17, 22], что на начальной стадии взаимодействия титана и бора образуются первичные кристаллиты  $\text{TiB}_2$ . Затем они растворяются в расплавленном титане с образованием низших боридов TiB и  $\text{Ti}_3\text{B}_4$ . Фаза  $\text{TiB}_2$  образуется в конечном продукте [14] при стабилизации  $\alpha$ -Ti легирующими элементами: кислородом, азотом или алюминием [16].

Рассмотрим содержание легирующих элементов в композитах. Согласно фазовой диаграмме

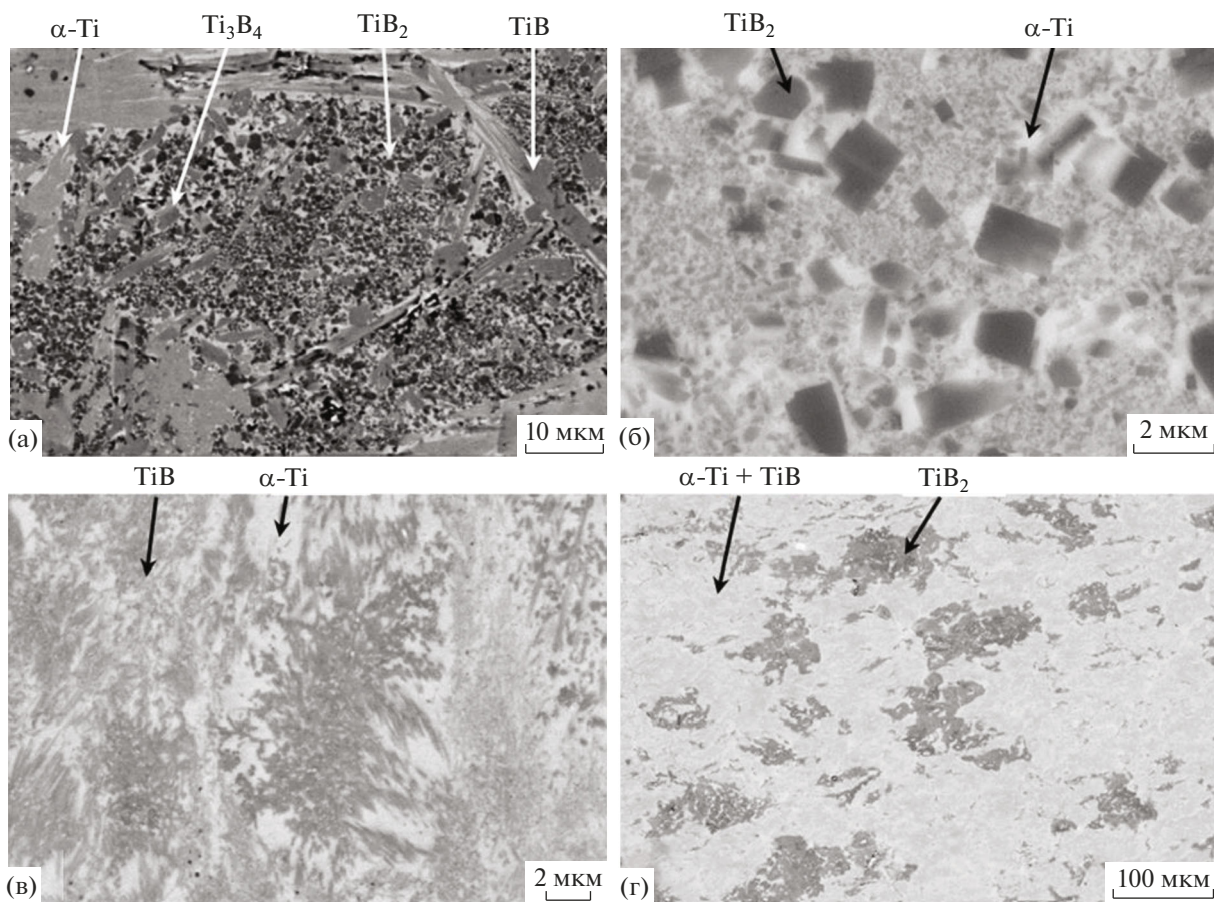


Рис. 4. Микроструктуры композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г).

Таблица 5. Фазовый состав и характеристики композитов

Композит	Фазовый состав	Размер зерен, мкм			$\sigma_{сж}$ , МПа	HV, ГПа
		TiB	Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	TiB <sub>2</sub>		
1	Ti, TiB, Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub> , TiB <sub>2</sub>	1–50	5–10	0.5–2	950	17.0–18.5
2	Ti, TiB <sub>2</sub>	–	–	0.5–2	1200	14.0–16.0
3	Ti, TiB	0.1–1	–	–	1250	16.0–17.5
4	Ti, TiB, TiB <sub>2</sub>	0.1–2	–	0.1–1	1620	15.5–21.5

Ti–Al [23, 24], максимальная растворимость алюминия в титане составляет 7 мас. %. Вместе с тем, в псевдобинарной системе TiB<sub>2</sub>–AlB<sub>2</sub> [25] наблюдается непрерывный ряд твердых растворов с изоморфным замещением атомов металлов. Следовательно, возможно как образование твердого раствора Al в металлической фазе TiO<sub>x</sub>, так и формирование (Ti,Al)B<sub>2</sub> вследствие легирования Al фазы TiB<sub>2</sub>. Существенное изменение параметров элементарной ячейки TiO<sub>x</sub> в композитах 2 и 4 по сравнению с композитами 1 и 3 без добавки Al (табл. 4) свидетельствует в пользу первого предположения. Метрика элементарной ячейки TiB<sub>2</sub> во всех композитах в пределах точности анализа сохраняется постоянной и близка к значению, приведенному в базе PDF2 (card 000-35-0741). Таким образом, алюминий в композитах 2 и 4 входит в состав металлической связки.

**Физико-механические характеристики композитов.** В табл. 5 представлены физико-механические характеристики композитов 1–4. Увеличение содержания титановой связки повышает предел прочности на сжатие и уменьшает твердость композитов. Предел прочности при сжатии нелегированных композитов 1 и 3 составляет 950 и 1250 МПа, а легированных 2 и 4 – 1200 и до 1620 МПа соответственно.

Твердость по Виккерсу композита 2 составляет 14.0–16.0 ГПа, что ниже, чем твердость композита 1 (17.0–18.5 ГПа). Это обусловлено тем, что содержание титановой связки в легированном композите 2 выше, чем в нелегированном 1 (табл. 3). В легированном композите 4 также содержание титановой связки выше, чем в нелегированном 3. Композит 4 имеет значительный разброс значений микротвердости (15.5–21.5), что связано с более высоким содержанием Ti по сравнению с композитом 3, а также образованием агломератов из TiB<sub>2</sub> (рис. 4г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты показали, что малая добавка Al оказывает существенное влияние на фазовый состав, микроструктуру и механические характеристики металлокерамических

композитов Ti–B. Показано, что добавка алюминия в количестве 2 мас. %, уменьшает содержание низших боридов и увеличивает содержание TiB<sub>2</sub> и  $\alpha$ -Ti в композитах. Это позволяет осуществлять целенаправленный синтез металлокерамических композитов и эффективно управлять их фазовым составом и микроструктурой. Методом РФА определены фазовый состав композитов, параметры кристаллической решетки титана в зависимости от концентрации Al.

Измерены предел прочности при сжатии и микротвердость полученных композитов. Показано, что композиты, легированные Al, вследствие повышенного содержания Ti-связки обладают более высокой прочностью при сжатии и низкой микротвердостью (HV).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ronald G. Munro.* Material Properties of Titanium Diboride // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2000. V. 105. № 5. P. 709–720.
2. *Cutler R.A.* Engineering Properties of Borides // Eng. Mater. Handbook: Ceramics and Glasses. V. 4 / Ed. Schneider S.J. Materials Park: ASM International 1991. P. 787–803.
3. *Raju G.B., Basu B.* Development of High Temperature TiB<sub>2</sub>-based Ceramics // Key Eng. Mater. 2009. V. 395. P. 89–124.
4. *Zhang Xinghong, Xu Qianga, Han Jiecai, Kvanin V.L.* Self-Propagating High Temperature Combustion Synthesis of TiB/Ti Composites // Mater. Sci. Eng. 2003. V. 348. № 1–2. P. 41–46.
5. *Sytshev A.E., Chashechkin I.D., Rogachev A.S.* Structure and Mechanical Properties of SHS Cermets // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1992. V. 1. № 1. P. 141–146.
6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
7. *Zhang L.C., Attar H.* Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications // A Review: Adv. Eng. Mater. 2016. V. 18. № 4. P. 463–475.
8. *Hayat M.D., Singh H., He Z., Cao P.* Titanium Metal Matrix Composites // Composites, Part A. 2019. V. 121. P. 418–438.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>

9. *Питюлин А.Н.* Силовое компактирование в СВС-процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика. Черно-голова: Территория, 2001. С. 333–353.
10. *Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П.* Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // Физика горения и взрыва. 1978. № 3. С. 70–75.
11. *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Штейнберг А.С., Щербаков В.А., Тавадзе Ф.Н., Тавадзе Г.Ф., Хвадзгвани А.И.* Твердый сплав: А.с. 1253159 (СССР). 1986.
12. *Tavazde G.F., Shteinberg A.S.* Production of Advanced Materials by Methods of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // SpringerBriefs Series in Materials: N.Y.: Springer, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35205-8>
13. *Murray J.L., Liao P.K., Spear K.E.* The B–Ti (Boron–Titanium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. № 7. P. 550–555.
14. *Богатов Ю.В., Щербаков В.А.* Влияние режимов смешения порошков Ti и B на характеристики смесей и микроструктуру СВС-композитов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 4. С. 44–54. <https://doi.org/10.17073/1997-308X2020-4-44-54>
15. *Bogatov Yu.V., Shcherbakov V.A.* Forced SHS Compaction of Ti–B Blends: Influence of Mixing Conditions and Sample Mass // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. № 2. P. 100–103. <https://doi.org/10.3103/S106138622002003X>
16. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. 520 с.
17. *Вадченко С.Г., Мухина Н.И., Шукин А.С.* Исследование кинетики взаимодействия бора с расплавленным титаном. [http://www.ism.ac.ru/events/ism2016/pdf/Vadchenko\\_2.pdf](http://www.ism.ac.ru/events/ism2016/pdf/Vadchenko_2.pdf)
18. *Богатов Ю.В., Баринов В.Ю., Щербаков В.А.* Влияние морфологии порошков титана на параметры СВС и структуру компактного диборида титана // Перспективные материалы. 2020. № 3. С. 50–60. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-3-50-60>
19. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
20. *Crystallography Open Database.* <http://www.crystallography.net/cod>
21. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 269 с.
22. *Ковалев Д.Ю., Константинов А.С., Коновалихин С.В., Болоцкая А.В.* Фазообразование при СВС смеси Ti–B с добавкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 6. С. 33–39.
23. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П.* М.: Машиностроение, 1996. С. 225–227.
24. *Okamoto H.* Al–Ti (aluminum–titanium) // J. Phase Equilibria. 2000. № 21. P. 311. <https://doi.org/10.1361/105497100770340101>
25. *Zupanic F., Spaic S., Krizman A.* Contribution to Ternary System Al–Ti–B Part 2 – Study of Alloys in Al–AlB<sub>2</sub>–TiB<sub>2</sub> Triangle // Mater. Sci. Technol. 1998. V. 14. № 2. P. 1203–1212.

УДК 544.22537.9

## ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \cdot xLiNbO_3$

© 2022 г. Е. Д. Политова<sup>1</sup>\*, Г. М. Калева<sup>1</sup>, А. В. Мосунов<sup>2</sup>, С. Ю. Стефанович<sup>2</sup>, Е. В. Клюкина<sup>3</sup>, Е. А. Беспалова<sup>3</sup>, А. В. Лопатин<sup>3</sup>, Н. М. Метальников<sup>3</sup>, М. Э. Сапрыкин<sup>3</sup>, А. Б. Логинов<sup>2</sup>, И. В. Оразов<sup>4</sup>, Б. А. Логинов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

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

<sup>3</sup>Образовательный центр “Сириус”, Олимпийский пр., 40, Сочи, 354349 Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”, пл. Шокина, 1, стр. 2, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: politova@nifhi.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы со структурой перовскита  $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \cdot xLiNbO_3$  (KNN–LN) с  $x = 0–0.10$ , модифицированные добавками CuO и KCl, изучены фазовый состав, параметры структуры, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено повышение температуры Кюри и понижение температуры полиморфного фазового перехода при повышении содержания ниобата лития, сопровождающие уменьшение параметров решетки перовскита в соответствии с радиусами катионов в подрешетке А. Выявлено повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре для образца с  $x = 0.02$ , коррелирующее с повышением спонтанной поляризации, определяемой методом генерации второй гармоники лазерного излучения.

**Ключевые слова:** ниобат калия-натрия, керамика, структура перовскита, микроструктура, сегнетоэлектрик, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X22110136

### ВВЕДЕНИЕ

Из-за высокой токсичности свинца в последнее десятилетие проводятся разработки пьезоэлектрических и других материалов, не содержащих свинец [1–10]. Среди наиболее перспективных бесвинцовых материалов рассматривают оксидные материалы на основе ромбического ниобата калия-натрия  $(K,Na)NbO_3$  (KNN) [11–15]. Одной из стратегий достижения высоких функциональных параметров является изменение состава KNN таким образом, чтобы температура перехода из орторомбической (O) в тетрагональную (T) фазу приближалась к комнатной.

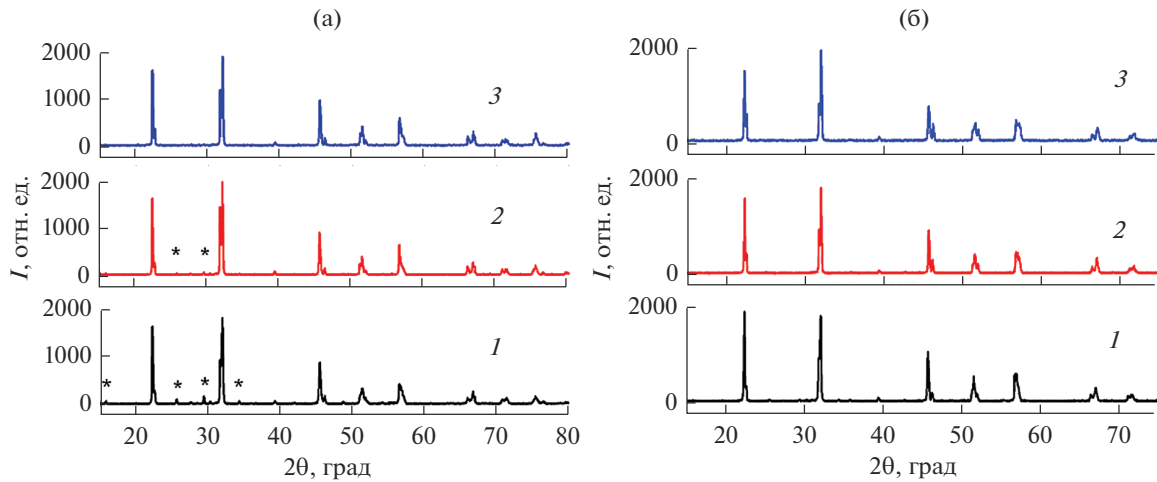
Существенным недостатком этих материалов, определяющим плохую воспроизводимость функциональных свойств, является сложность получения высокоплотных однофазных образцов, обусловленная летучестью щелочных элементов при

высоких температурах спекания [12, 15]. Это определяет актуальность поиска новых твердых растворов на основе KNN, а также использования добавок с низкими температурами плавления, способствующих интенсификации процесса спекания керамик [8].

Цель данной работы – изучение параметров структуры, микроструктуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамических образцов  $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x]NbO_3$  (KNN–LN) с  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10$ , дополнительно модифицированных легкоплавкими добавками KCl и CuO.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы  $(1 - x) \times (K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \cdot xLiNbO_3$  ( $x = 0–0.10$ ) без добавок и с добавками KCl (2.5 мас. %) и CuO



**Рис. 1.** Дифрактограммы керамических образцов KNN–LN, модифицированных 2.5 мас. % KCl, с  $x = 0.06$ , полученных при  $T_1 = 900$  К (6 ч),  $T_2 = 1360$  К (2 ч) (1), 1370 К (4 ч) (2), 1370 К (8 ч) (3) (а) и образцов KNN–LN с  $x = 0.0$  (1), 0.06 (2), 0.10 (3), полученных при  $T_2 = 1320$  К (10 ч) (б).

(1 мас. %) получали методом твердофазного синтеза двукратным обжигом при температурах  $T_1 = 900$ –1070 К (6 ч) и  $T_2 = 1320$ –1370 К (2–10 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  (“ч.д.а.”), оксиды  $Nb_2O_5$  и  $CuO$  (“ос.ч.”), а также хлорид KCl (“ч.”). Стехиометрические смеси гомогенизировали в среде этилового спирта, прессовали в таблетки диаметром 10 и толщиной 1 мм и отжигали при температурах  $T_1$  и  $T_2$  с промежуточным перетирированием.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М,  $CuK\alpha$ -излучение).

Микроструктуру образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 (Завод ПРОТОН, Зеленоград, Россия) с применением зондов-кантилеверов типа MSNL из нитрида кремния фирмы Bruker (США) с радиусом закругления 2 нм, определяющим разрешающую способность (1 нм по горизонтали и 0.2 нм по вертикали) [16–18]. Для вычисления средних размеров зерен  $S$  (2–3 мкм) и средней шероховатости поверхности  $R_a$  по методикам международного стандарта ISO 4287 снимали кадры размером  $(8.632$ – $9.151) \times (1.153$ – $1.786)$  мкм. Дополнительное воздействие плазмой было выполнено на оборудовании “Вакуумно-плазменная установка МАГ-5” (изготовитель – завод ПРОТОН, г. Зеленоград), плазма аргоновая, давление аргона 0.012 мбар, напряженность поля в плазме 120 В/мм, плотность потока ионов 110 мА/см<sup>2</sup>, время экспозиции образцов в плазме 20 с).

Спонтанную поляризацию керамических образцов оценивали, используя метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd:YAG-лазер,  $\lambda = 1.064$  мкм), измеряемый сиг-

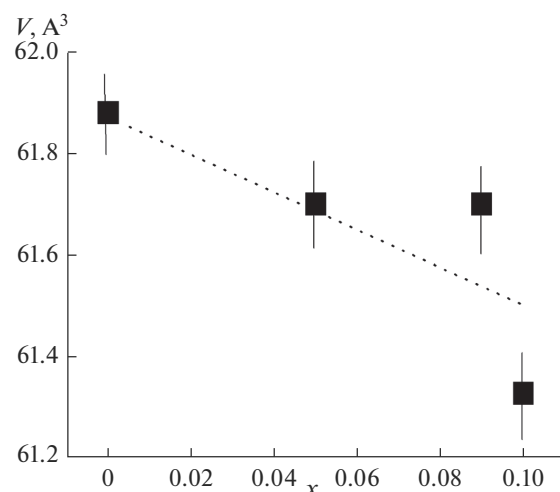
нал которого  $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2)$  пропорционален величине спонтанной поляризации  $P_s$ :  $q \sim P_s^2$ .

Диэлектрические свойства образцов изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 300–1000 К и частот 100 Гц–1 МГц.

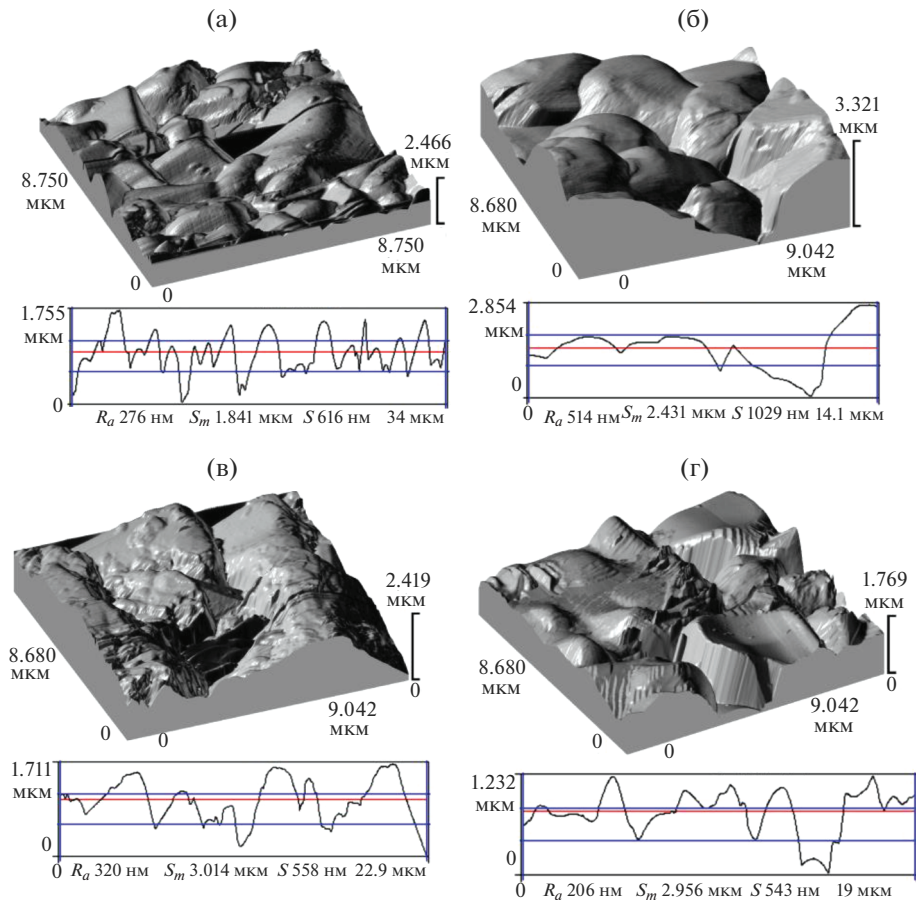
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные образцы KN–LN со структурой перовскита были получены в процессе двукратного отжига при  $T_2 = 1320$  К (10 ч), а модифицированные KCl – при  $T_2 = 1370$  К (8 ч) (рис. 1).

Образцы характеризуются ромбической структурой. На рис. 1б представлены фрагменты дифрак-



**Рис. 2.** Зависимость объема образцов KNN–LN от состава:  $x = 0, 0.05, 0.09$  и  $0.10$ .



**Рис. 3.** Микроструктура поверхности образцов KNN–LN, модифицированных CuO и обработанных плазмой (а), KCl (б–г) с  $x = 0$  (а, б), 0.02 (в), 0.05 (г).

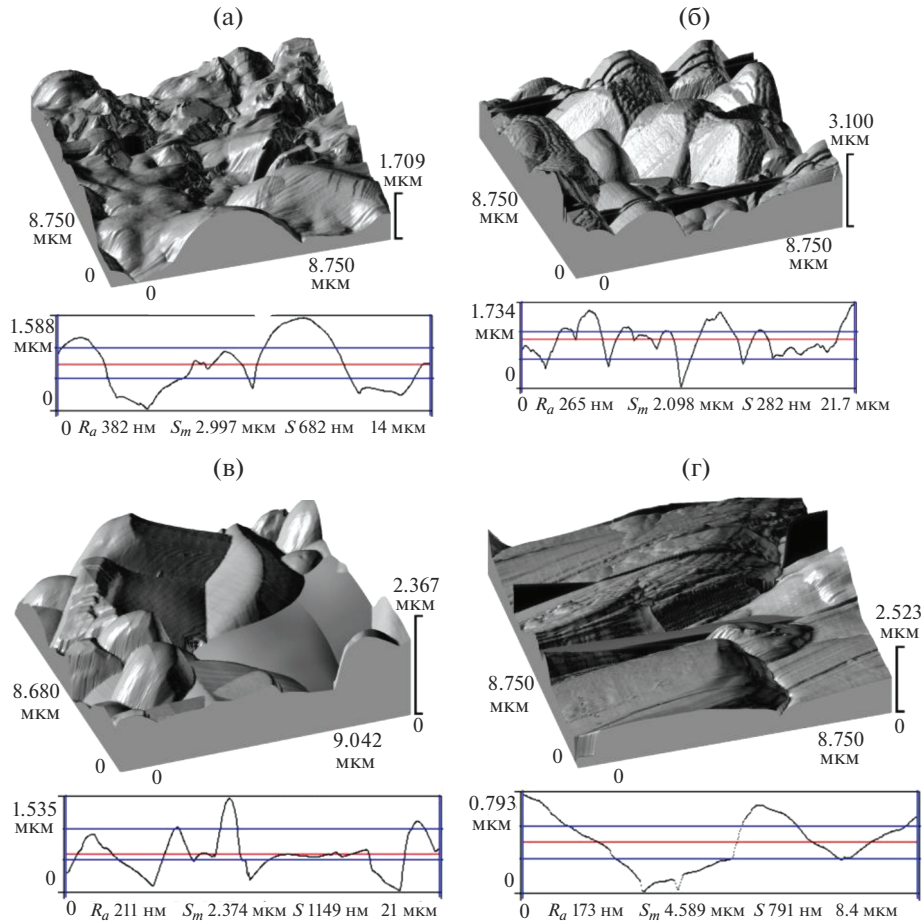
тограмм образцов, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с  $h^2 + k^2 + l^2 = 4$  в область больших углов, что указывает на уменьшение параметров элементарной ячейки (рис. 2) в результате замещения катионов  $Na^+$  и  $K^+$  катионами  $Li^+$  с меньшим ионным радиусом ( $Na^+ - 1.39, K^+ - 1.64, Li^+ - 0.92 \text{ \AA}$ ).

Микроструктуру модифицированной керамики изучали методом атомно-силовой микроскопии. Поверхность образцов характеризуется однородной микроструктурой с плотной упаковкой изометричных зерен с овальной огранкой со средним размером  $\sim 2-3$  мкм, сформированных из субзерен размером 1000–400 нм (рис. 3, 4). При модифицировании катионами  $Cu^{2+}$  наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера зерен и субзерен образцов, что согласуется с наблюдаемым уширением дифракционных пиков.

Для каждого скана топографии поверхности рассчитаны параметры шероховатости: средняя шероховатость  $R_a$ , средний размер зерен  $S_m$  и средний размер субзерен (нанозерен)  $S$ , из кото-

рых состоят зерна. Расчет производили с помощью программы микроскопа СММ-2000 в соответствии с международным стандартом ISO 1302:  $R_a$  – средняя величина отклонений  $Z_i$  всех точек по вертикали от средней линии профиля;  $S_m$  – средняя величина расстояний  $S_{m1}, S_{m2}$  по горизонтали между пересечениями профилем средней линии при ходе профиля вверх;  $S$  – средняя величина расстояний  $S_1, S_2$  по горизонтали между максимумами профиля (рис. 5).

Для части образцов после удаления исходного рельефа получены снимки результатов воздействия плазмой (поток ионов). Оказалось, что стойкость керамики на порядки выше, чем у различных металлов и графена, а средняя скорость травления поверхности на порядки меньше. При этом поверхность керамики травится ступеньками, т.е. после отшелушивания поверхностного слоя материала происходит травление (пороговый эффект) и следующий слой зерен травится только спустя какое-то время. Это объясняется



**Рис. 4.** Микроструктура поверхности образцов KNN–LN, модифицированных CuO (б (обработаны плазмой), в), KCl (а, г) с  $x = 0.06$  (а),  $0.08$  (в),  $0.09$  (г).

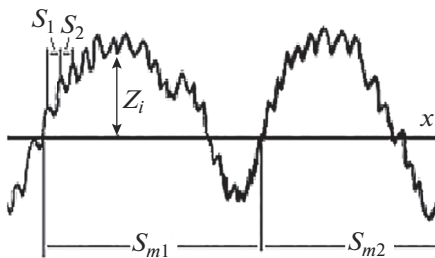
тем, что при нагреве от плазмы сначала травятся перешейки между зернами, в результате чего уменьшается площадь их соприкосновения с дру-

гими зернами, после чего зерна нагреваются до высоких температур и отшелушиваются.

В результате измерений диэлектрических характеристик выявлены характерные для керамики на основе KNN сегнетоэлектрические фазовые переходы, проявляющиеся как пики диэлектрической проницаемости вблизи полиморфного фазового перехода  $T(O \rightarrow T) \sim 420\text{--}450$  К и температуры Кюри  $T_C \sim 650\text{--}700$  К (рис. 6).  $T(O \rightarrow T)$  понижается, а  $T_C$  повышается при увеличении  $x$  (рис. 7).

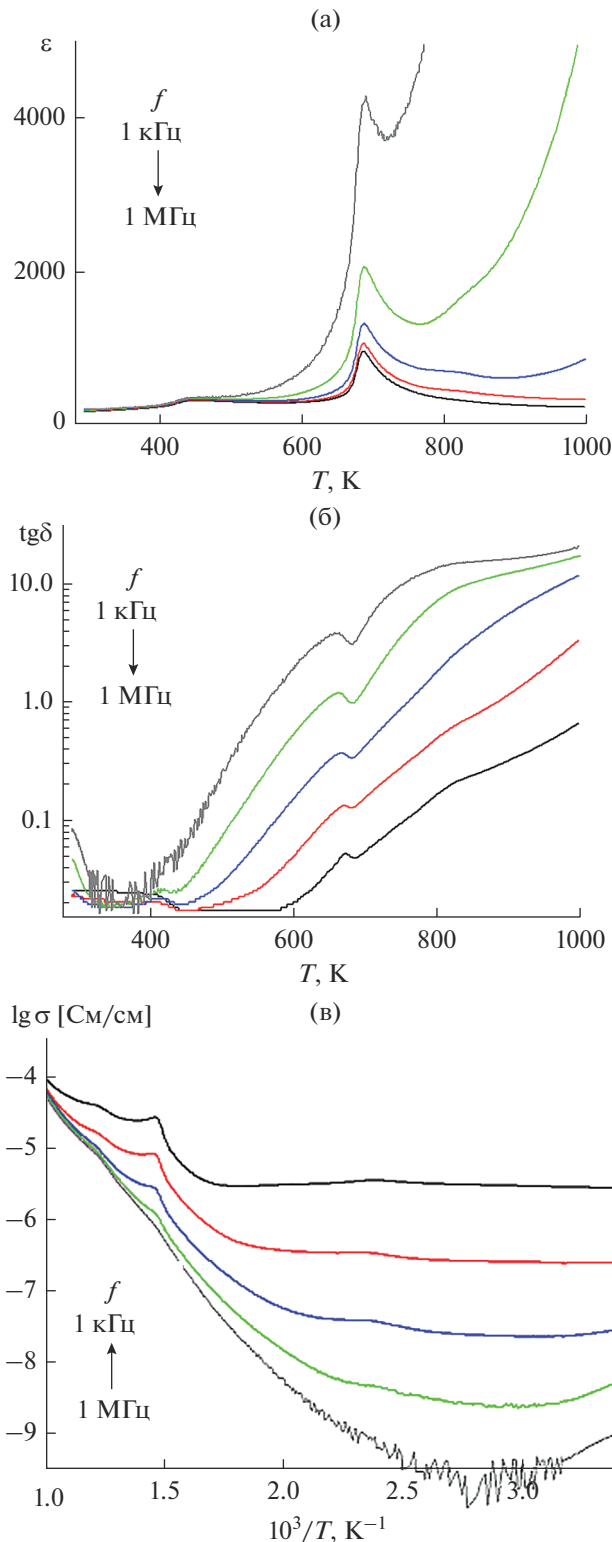
Сегнетоэлектрические свойства образцов подтверждены методом ГВГ лазерного излучения. При  $x = 0.02$  наблюдалось повышение значения  $\epsilon_{\text{комн}}$ , измеренного при  $f = 1$  кГц, согласующееся с результатами измерений методом ГВГ.

Полученные результаты согласуются с данными исследования образцов KNN, модифицированных по подрешетке А [19–22] и по подрешеткам А и В [23, 24] катионами с меньшими ионными радиусами.

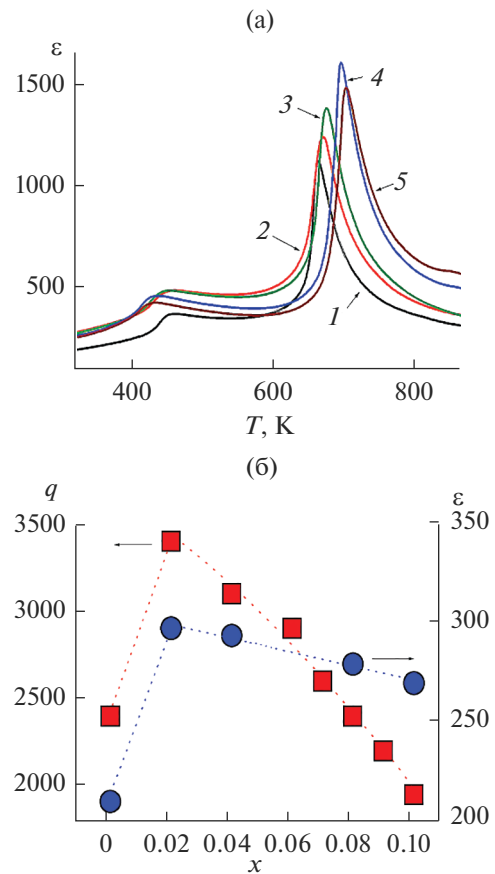


**Рис. 5.** Параметры шероховатости поверхности образцов:  $Z_i$  – отклонения точек по вертикали от средней линии профиля,  $S_{m1}$  и  $S_{m2}$  – расстояния по горизонтали между пересечениями профилем средней линии при ходе профиля вверх,  $S_1$  и  $S_2$  – расстояния по горизонтали между максимумами профиля.





**Рис. 6.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (а), диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (б) и электропроводности  $\text{lg}\sigma$  (в) керамических образцов KNN–LN с  $x = 0.05$ , измеренные на частотах  $f = 100$  Гц, 1, 10, 100 кГц, 1 МГц.



**Рис. 7.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образцов KNN–LN с  $x = 0$  (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4), 0.10 (5), модифицированных 2.5 мас. % KCl, полученных при  $T_1 = 1070$  К (6 ч),  $T_2 = 1370$  К (4 ч), измеренные при  $f = 1$  МГц (а); концентрационные зависимости интенсивности сигнала ГВГ  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  образцов KNN–LN и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , измеренной при  $T = 300$  К,  $f = 1$  кГц (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы на основе ниобата натрия-калия  $(1 - x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 \cdot x\text{LiNbO}_3$  ( $x = 0 - 0.10$ ), модифицированные 2.5 мас. % KCl и 1 мас. % CuO, изучены их структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено сжатие объема элементарной ячейки модифицированных образцов. Сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода вблизи 420–450 и 650–700 К подтверждены методами диэлектрической спектроскопии. Результаты измерения образцов методом ГВГ свидетельствуют об усилении сегнетоэлектрических свойств керамики KNN при введении катионов калия в А-позиции решетки перовскита.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 21-53-12005) и поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания (регистрационный номер № 122040500071-0).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito Y., Takao H., Tani I., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. Lead-Free Piezoceramics // *Nature*. 2004. V. 432. P. 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>
2. Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N. Lead Free Piezoelectric Materials // *J. Electroceram.* 2004. V. 13. P. 385–392.
3. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 3787–3801. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>
4. Panda P.K. Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
5. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. Lead-Free Piezoelectrics: Current status and perspectives // *J. Adv. Dielectr.* 2013. V. 3. 1330002 (22 pages). <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300028>
6. Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D. Transferring Lead-Free Piezoelectric Ceramics into Application // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35 P. 1659–1681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
7. Panda P.K., Sahoo B. PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review // *Ferroelectrics*. 2015. V. 474. P. 128–143. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
8. Shao T., Du H., Ma H. et al. Potassium-Sodium Niobate Based Lead-Free Ceramics: Novel Electrical Energy Storage Materials // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 554–563. <https://doi.org/10.1039/C6TA07803F>
9. Rodel J., Li J. Lead-Free Piezoceramics: Status and Perspectives // *MRS Bull.* 2018. V. 43. P. 576–580. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>
10. Dongxu Li, Xiaojun Zeng, Zhipeng Li, Zong-Yang Shen, Hua Hao, Wenqin Luo, Xingcai Wang, Fusheng Song, Zhumei Wang, Yueming Li. Progress and Perspectives in Dielectric Energy Storage Ceramics // *J. Adv. Ceram.* 2021 V. 10. № 4. P. 675–703. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0500-3>
11. Suchanicz J., Smeltere I., FINDER A., Konieczny K., Garbarz-Glos B., Bujakiewicz-Koronska R., Latas M., Antonova M., Sternberg A., Sokolowski M. Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead-Free NKN and NKN-Based Ceramics // *Ferroelectrics*. 2011. V. 424. P. 53–58. <https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623927>
12. Cheng L., Wang K., Yao F., Zhu F., Li J. Composition Inhomogeneity due to Alkaline Volatilization in Li-Modified (K,Na)NbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. P. 2693–2695. <https://doi.org/10.1111/jace.12497>
13. Li J.F., Wang K., Zhu F.Y., Cheng L.Q., Yao F.Z. (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. P. 3677–3696. <https://doi.org/10.1111/jace.12715>
14. Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G. Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 2559–2595. <https://doi.org/10.1021/cr5006809>
15. Malic B., Koruza J., Hrescak J., Bernard J., Wang K., Fisher J., Bencan A., Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics // *Materials*. 2015. V. 12. P. 8117–8146. <https://doi.org/10.3390/ma8125449>
16. Логинов Б.А., Логинов П.Б., Логинов В.Б., Логинов А.Б., Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке // *Наноиндустрия*. 2019. Т. 12. № 6. С. 352–365. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2019.12.6.352.364>
17. Loginov B.A., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Ismagilov R.R., Loginov B.A., Obratsov A.N., Few-Layer Graphene Formation by Carbon Deposition on Polycrystalline Ni Surface // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 494. P. 1030–1035. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.254>
18. Логинов Б.А. Некоторые новые возможности зондовой микроскопии для анализа поверхности полупроводниковых структур. Тр. XXV Междунар. симп. “Нанофизика и нанoeлектроника” (9–12 марта 2021 г.) Нижний Новгород. Т. 2. С. 739–740.
19. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., Panda P.K. Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. V. 538 P. 45–51. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
20. Politova E.D., Kaleva G.M., Golubko N.V., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Ilina T.S., Stefanovich S.Yu. Silver Niobate Doped Lead-Free Perovskite KNN Ceramics // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 848. 012072. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012072>
21. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Stefanovich S.Yu., Sadovskaya N.V., Ilina T.S., Kislyuk A.M., Kiselev D.A. Influence of A-Site Doping on Properties of Lead-Free KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2021. V. 575. P. 158–166. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888239>
22. Таланов М.В., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> в системе CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NaNbO<sub>3</sub>–KNbO<sub>3</sub> // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 10. С. 1134–1140. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16100183>
23. Kaleva G.M., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Политова Е.Д. Особенности формирования и диэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата калия-натрия // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 8. С. 885–892. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13080071>
24. Kaleva G.M., Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. Фазообразование, структура и диэлектрические свойства модифицированной керамики ниобата калия-натрия // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 10. С. 1130–1136. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20100073>

УДК 544.032.2:549.678:544.723.212

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ НЕФТЕЕМКОСТИ

© 2022 г. О. Н. Дабижа<sup>1</sup>, \*, Т. В. Хамова<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Изучено влияние механоактивации и модификации поливиниловым спиртом (ПВС) цеолитовых – клиноптилолитовых и клиноптилолит-стильбитовых – пород на их состав, структуру и сорбционную нефтеемкость. Энергонапряженность вибрационного стирателя составляла 12 Вт/г; доза подведенной к веществу механической энергии – 2.16 кДж/г; отношение массы стальных размольных тел к массе образца – 32 : 1. Образцы изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции азота. Найдено, что клиноптилолит-стильбитовая или клиноптилолитовая породы, модифицированные 20 мас. % ПВС, имеют улучшенную на 15–18% нефтеемкость на твердой поверхности.

**Ключевые слова:** цеолиты, клиноптилолит, поливиниловый спирт, механоактивация, нефтесорбенты

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120065

### ВВЕДЕНИЕ

Цеолитовые (клиноптилолитовые) породы широко распространены в Забайкальском крае и известны как дешевые перспективные сорбенты [1–3] и молекулярные сита [4]. Модификация природных цеолитов может сделать их пригодными для сорбции анионов и органических соединений. С помощью адгезионного и полимеризационного способов клиноптилолитовые туфы модифицировали полипропиленом [5], полигексаметиленгуанидином [6], полиорганосилоксанами [7], хитозаном [8], полиэтиленимином [9], полипирролом [10], полианилином [11], лигноцеллюлозой, модифицированной силоксанами [12] и другими полимерами. Биоразлагаемый поливиниловый спирт (ПВС)  $[-CH_2-CH(OH)-]_n$  применяют в составе углеродных сорбентов [13]. Представляет интерес использовать этот полимер в качестве органического модификатора из-за возможности образования межмолекулярных связей между гидроксогруппами и силанольными группами  $\equiv Si-OH$  клиноптилолита и повышением сродства неорганического материала к углеводородам.

Сорбционная нефтеемкость природных цеолитов – клиноптилолитов – составляет 0.19–0.22 [14],

0.47–0.65 [15], а синтетических цеолитов Na-P1 – 1.24–1.40 г/г [14]. Механическая активация цеолитов приводит к количественному накоплению дефектов и искажений в кристаллической структуре и переводу их в микро- и нанодисперсное состояние [16], развитию мезопористости [3]. Активированным (в частности, аморфным) слоям свойственны аномально высокие химическая активность и сорбционная способность [3, 17]. Механическая деградация полимеров приводит к росту новой поверхности, образованию свободных радикалов – активных центров. Введение поверхностно-активного вещества в высокоэнергонапряженный измелчительный процесс будет способствовать, согласно П.А. Ребиндеру, усилению разрушения и нарастанию дефектности или пассивации поверхности и уменьшению структурных дефектов [18]. Однако направленное повышение дефектно-аморфного состояния путем механоактивации цеолитовых пород совместно с ПВС исследовано недостаточно.

Цель данной работы – изучение влияния механоактивации и модификации ПВС клиноптилолитовых пород на их структуру и сорбционную нефтеемкость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природные цеолиты – клиноптилолит-стильбитовую (CpSt) и клиноптилолитовую (Cp) породы с содержанием цеолитов ~70 и 80% соответственно (Холинское и Шивыртуйское месторождения, Забайкальский край, Россия) и примесных минералов – микроклина (образец CpSt) и кварца (образцы CpSt, Cp) – предварительно измельчали валковой дробилкой до размеров частиц от 0.25 до 4.00 мм. По результатам ранее проведенных исследований [3], элементный состав (мас. %): Si (32.21), Al (6.48), Fe (0.56), Mg (0.12), Ca (1.29), Na (1.20), K (3.06), O (55.67) – образец CpSt и Si (27.14), Al (6.54), Fe (1.07), Mg (0.56), Ca (1.63), Na (0.73), K (1.63), O (60.70) – образец Cp; соотношение Si/Al > 4 свидетельствует о термической стабильности пород [19].

В качестве модификатора применяли ПВС (марка PVA 1799, Китай) со степенью полимеризации  $1750 \pm 50$  и степенью гидролиза более 90%. Время полного растворения 1 г ПВС в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при 90°C без перемешивания равно 195 мин.

Органоминеральные сорбенты получали механоактивацией воздушно-сухой смеси цеолитовых пород: клиноптилолит-стильбитовой (CpSt) и клиноптилолитовой (Cp) с добавками 5, 10 и 20 мас. % ПВС – в вибрационном чашевом истирателе ИВЧ-3 в течение 3 мин. Энергонапряженность истирателя и удельная доза подведенной механической энергии равны 12 Вт/г и 2.16 кДж/г соответственно, навеска пробы – 50 г, отношение массы размольных тел (сталь ХВГ) к массе образца – 32 : 1. Выбор времени механического воздействия обосновывается данными по механоактивации клиноптилолитовых пород, полученными авторами ранее [3], а также предотвращением слипания полимерных частиц вследствие разогрева размольных тел при температуре  $\leq 50^\circ\text{C}$ .

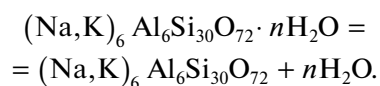
Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6510LV-JEOL (Япония).

Рентгенограммы получали методом порошка на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр,  $U = 25$  кВ,  $I = 20$  мА,  $2\theta = 3^\circ - 65^\circ$ , шаг  $0.05^\circ$ ). Относительную степень кристалличности ( $k_{\text{отн}}$ ) клиноптилолита рассчитывали аналогично [3].

ИК-спектры записывали на инфракрасном фурье-спектрометре SHIMADZU FTIR-8400S в таблетках с KBr. Относительные интенсивности полос поглощения (ПП) вычисляли как отношение их длины до нулевой линии к длине ПП с максимальной интенсивностью при  $1040 - 1050$  см<sup>-1</sup>.

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449F1 NETZSCH ( $m = 15 - 21$  мг,  $t = 30 - 800^\circ\text{C}$ , Pt-тигли, динамиче-

ная атмосфера аргона, скорость нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , образец сравнения – пустой тигель). Потерю воды в температурном интервале от  $50$  до  $150^\circ\text{C}$  представляли реакцией дегидратации клиноптилолита



Кинетические кривые этого процесса вычисляли согласно методике, приведенной в работе [20].

Удельную поверхность образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота, используя модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Ленгмюра, на установке Quantachrome NOVA 1200e. Вакуумирование проводили 17 ч при температуре 373 К. Распределение пор по размерам изучали по изотерме десорбции методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Истинную плотность определяли пикнометрическим методом (рабочая жидкость – керосин ТС-1,  $d_{20^\circ\text{C}} = 0.78$  г/см<sup>3</sup>), насыпную плотность и гигроскопическую влажность – гравиметрическим методом.

Электрокинетический потенциал измеряли при 298 К с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала NanoBrook 90 PlusZeta (Brookhaven Instruments Corporation, США). Суспензию 1 мг порошка в 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды подвергали диспергированию в течение 15 мин с помощью ультразвуковой ванны Vilitek VBS-10H.

Нефтеемкость сорбента на твердой поверхности вычисляли после его помещения в сетку, погружения в нефть и выдержки в ней в течение 15 мин [3].

Водопоглощение порошков определяли по относительному увеличению массы за вычетом холостой пробы. Погрешность рассчитывали как среднеквадратичное отклонение при доверительной вероятности  $\alpha = 0.90$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На РЭМ-изображениях (рис. 1) механоактивированных цеолитовых пород (CpSt и Cp) наблюдаются высокодисперсные частицы и включения квазисферических агрегатов [3], а на изображениях органоминеральных образцов – агрегаты частиц микронных размеров сферической (CpSt-P<sub>5</sub>, Cp-P<sub>5</sub>) и пластинчатой (CpSt-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>10</sub>) форм. Микроструктуры клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород с содержанием ПВС 20 мас. % (CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>20</sub>) представляют собой темную однородную матрицу со светлыми рыхлыми агрегатами частиц неправильной пластинчатой формы, образованными за счет введения органиче-

**Таблица 1.** Фазовый состав и относительная степень кристалличности цеолитовых (клиноптилолитовых) пород и органоминеральных образцов

Образец	Порода	Фазовый состав, %				Оценка относительной степени кристалличности ( $k_{отн}$ ) клиноптилолита	
		С	S	М	Q	$\Sigma I/I_0$	$k_{отн}$
СрSt	Клиноптилолит- стильбитовая	45	22	24	9	$676.47 + 234.2 + 423.31 = 1333.98$	1.00
СрSt-Р <sub>5</sub>		41	27	24	8	$1000 + 247.27 + 208.20 = 1455.47$	1.09
СрSt-Р <sub>10</sub>		42	11	33	14	$1000 + 215.72 + 382.03 = 1597.75$	1.20
СрSt-Р <sub>20</sub>		43	38	19	0	$1000 + 171.48 + 390.58 = 1562.06$	1.17
Ср	Клиноптилолитовая	82	0	0	18	$1000 + 205.79 + 419.64 = 1625.43$	1.00
Ср-Р <sub>5</sub>		83	0	0	17	$1000 + 316.47 + 558.44 = 1874.91$	1.15
Ср-Р <sub>10</sub>		87	0	0	13	$1000 + 317.00 + 405.06 = 1722.06$	1.06
Ср-Р <sub>20</sub>		83	0	0	17	$1000 + 0 + 221.04 = 1221.04$	0.75

Примечание. С – клиноптилолит, S – стильбит, М – микроклин, Q – кварц.

ского модификатора, хаотично распределенными по поверхности.

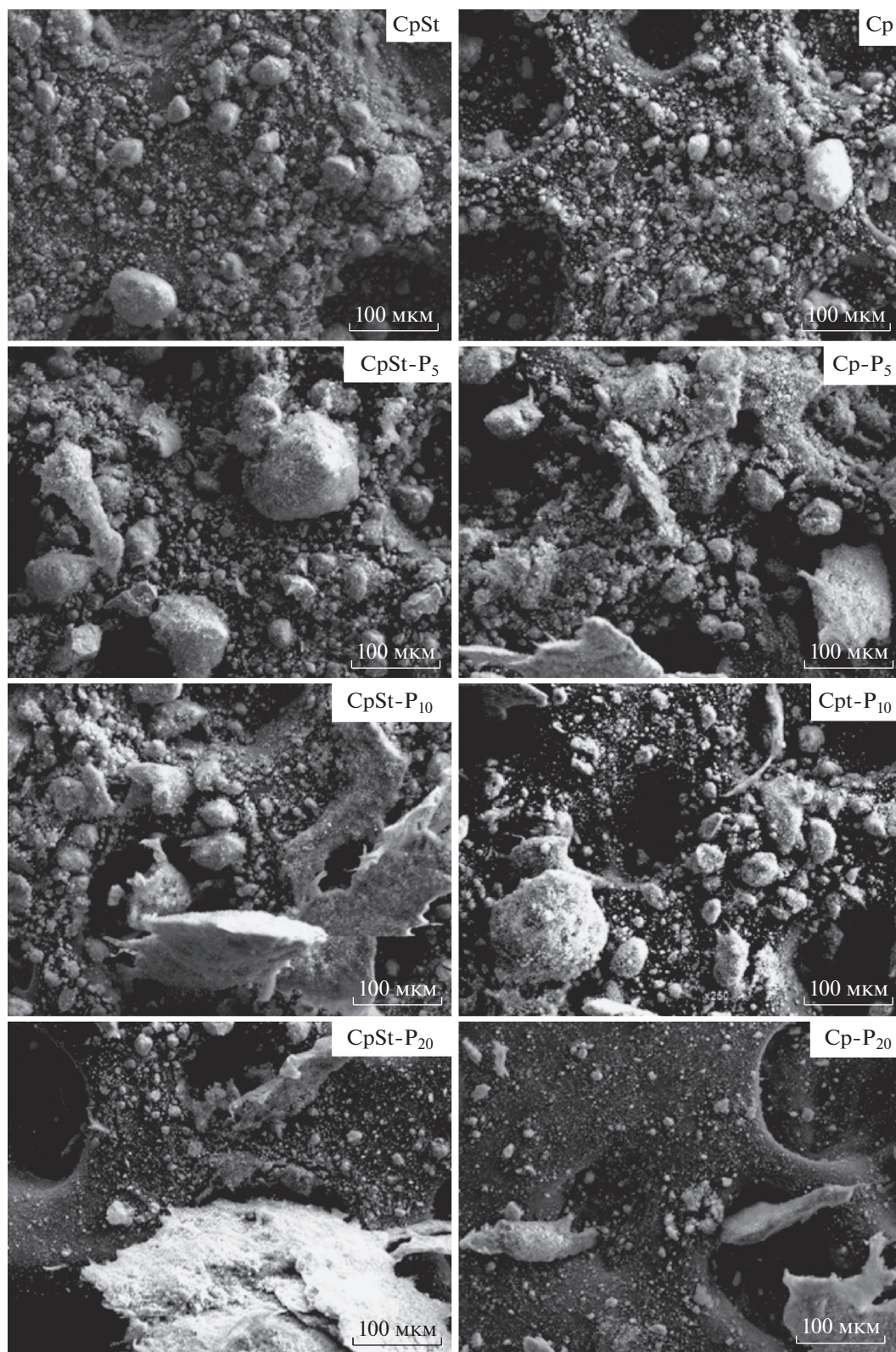
Слабые интенсивности и наличие гало на рентгеновских дифрактограммах механоактивированных образцов в области  $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$  (рис. 2) указывают на структурное несовершенство минералов и наличие рентгеноаморфной фазы. В наибольшей степени эта область выражена на дифрактограммах модифицированных 10 и 20 мас. % ПВС клиноптилолитовых пород (Ср-Р<sub>10</sub>, Ср-Р<sub>20</sub>, СрSt-Р<sub>10</sub>, СрSt-Р<sub>20</sub>). Заметное уширение рентгеновских линий в области  $2\theta = 18^\circ - 25^\circ$  указывает на присутствие в составе образцов СрSt-Р<sub>20</sub> и Ср-Р<sub>20</sub> ультрадисперсных кристаллитов. В органоимодифицированных образцах изменяются соотношения минеральных фаз, и относительная степень кристалличности клиноптилолита выше, чем у образцов СрSt и Ср, за исключением Ср-Р<sub>20</sub> (табл. 1).

В ИК-спектрах модифицированных ПВС образцов Ср-Р<sub>5</sub>, Ср-Р<sub>10</sub>, Ср-Р<sub>20</sub> регистрируется смещение максимумов ПП валентных колебаний ОН-групп слабосвязанных молекул воды с 3619 до 3628  $\text{см}^{-1}$  [4] и уменьшение их относительной интенсивности в 2.2 раза (рис. 3) по сравнению с клиноптилолитовой породой (Ср). Увеличение степени разделения и снижение относительной интенсивности наиболее чувствительных к механическому воздействию [3] ПП антисимметричных валентных колебаний Si–O–Si от 0.80 до 0.47 наряду со смещением от 1204 до 1196  $\text{см}^{-1}$  (Ср и Ср-Р<sub>20</sub>) указывают на некоторое упорядочение колебательных движений. Отмечаются сдвиги ПП, относящихся к колебаниям Si–ОН-групп, при 880 до 849 и симметричных валентных колебаний Al(Si)–O<sub>4</sub> при 723 до 731  $\text{см}^{-1}$  (ИК-спектры образцов Ср и Ср-Р<sub>20</sub>). Низкочастотный сдвиг, увели-

чение относительной интенсивности в 1.4 раза и уширение ПП валентных колебаний ОН-групп свидетельствуют о повышении прочности межмолекулярных водородных связей в структуре образца СрSt-Р<sub>5</sub>. В спектрах образцов СрSt-Р<sub>10</sub> и СрSt-Р<sub>20</sub> имеют место снижение относительной интенсивности ПП при 3621  $\text{см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями ОН-групп в Si–ОН (Al), всего на 3 и 6%, сдвиг ПП Si–ОН-групп от 870 до 866 и 858  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Выявлены низкочастотный сдвиг от 1163 до 1155  $\text{см}^{-1}$  и снижение относительной интенсивности от 0.73 до 0.69 ПП антисимметричных валентных колебаний связей Si–O–Si. Изменения в ИК-спектрах органоимнеральных образцов – “красное” и “голубое” смещения характеристических ПП – обусловлены адсорбцией ПВС на активных центрах клиноптилолита и квантово-размерным эффектом соответственно.

Первый эндотермический эффект ниже 200°C на ДСК-кривых (рис. 4) соответствует удалению физически поглощенной и слабосвязанной воды с поверхности зерен, из макро- и мезопор [21]. ДСК-кривые органоимнеральных образцов (СрSt-Р<sub>5</sub>, СрSt-Р<sub>10</sub>, СрSt-Р<sub>20</sub>, Ср-Р<sub>5</sub>, Ср-Р<sub>20</sub>, Ср-Р<sub>20</sub>) также имеют эндотермические эффекты при температурах 235–239 и 332–393°C, отвечающих плавлению и деструкции макромолекул ПВС соответственно. С повышением содержания ПВС в образцах увеличивается количество эндоэффектов в области 300–400°C. Экзотермические эффекты при 479 и 495°C объясняются выгоранием полимера.

Потеря массы у всех органоимнеральных образцов при 300°C, за исключением образца Ср-Р<sub>5</sub>, меньше на величину около 3% по сравнению с немодифицированными клиноптилолитами (рис. 5). Увеличение их общей потери массы при 800°C



**Рис. 1.** РЭМ-изображения цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию ПВС в образцах.

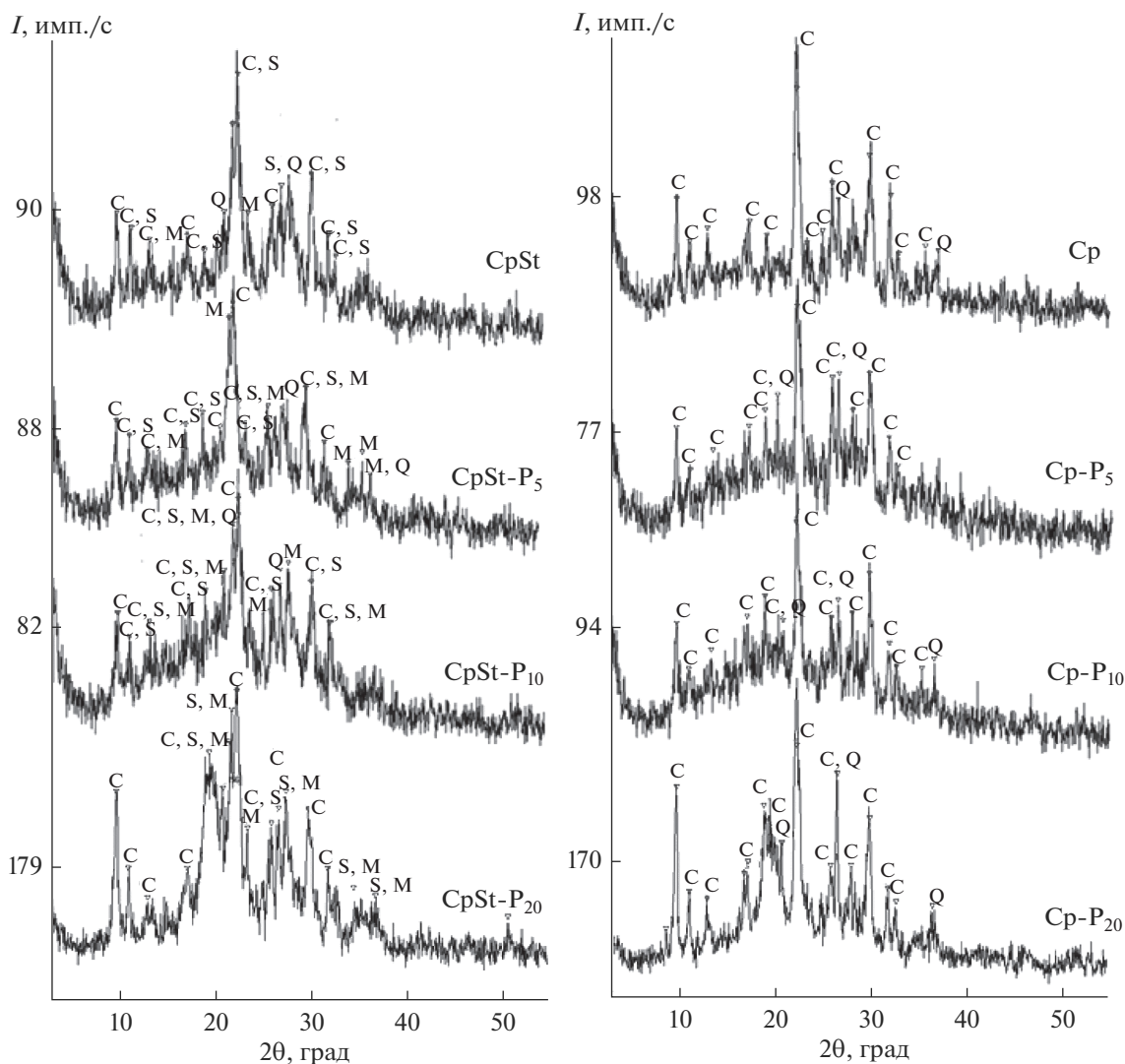
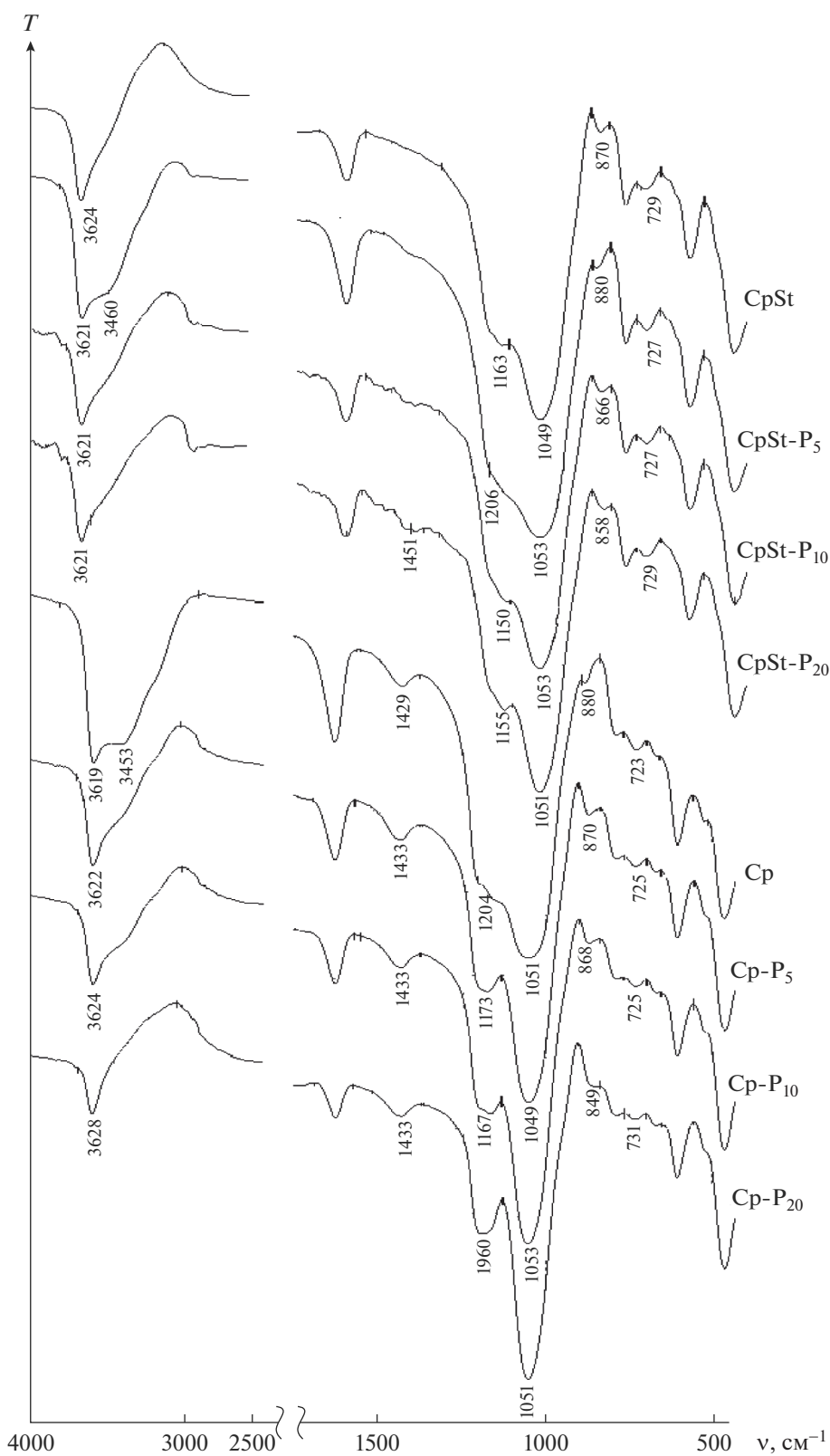


Рис. 2. Дифрактограммы образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС; С – клиноптилолит, S – стильбит, М – микроклин, Q – кварц.

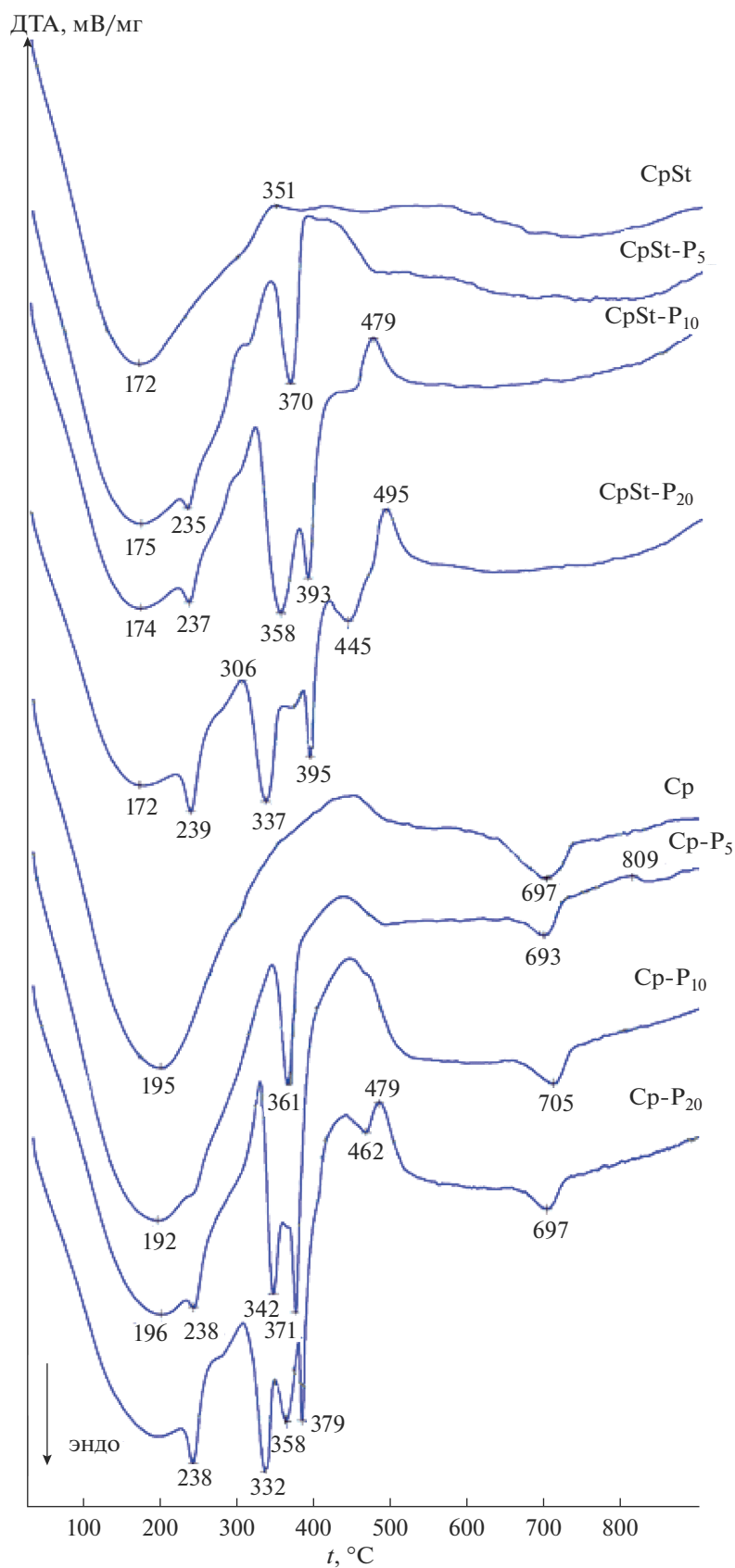
(табл. 2) обусловлено в т.ч. процессами дегидрирования и отщеплением метана от коксового остатка. В температурном интервале от 50 до 150°C реакция дегидратации клиноптилолитов с большей достоверностью ( $R^2 \geq \sim 0.96$ ) описывается кинетическими уравнениями второго порядка (табл. 2). Обнаружено, что у всех модифицированных ПВС образцов, кроме Cp-P<sub>10</sub> и Cp-P<sub>20</sub>, по сравнению с механоактивированными без полимера (CpSt, Cp) процесс дегидратации, как правило, характеризуется более низкими значениями кажущейся энергии активации. Такие величины энергии активации процесса дегидратации характерны как для хемосорбции (CpSt, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>20</sub>), так и для физической адсорбции (CpSt-P<sub>5</sub>, Cp, Cp-P<sub>5</sub>), что можно отобразить схематически (рис. 6).

Установлено, что  $\zeta$ -потенциал механоактивированных и модифицированных образцов клиноптилолита имеет отрицательное значение (рис. 7). Понижение значения дзета-потенциала модифицированного 5 мас. % ПВС клиноптилолита (Cp-P<sub>5</sub>) на 15% свидетельствует о росте агрегативной устойчивости суспензии и повышении электрофоретической подвижности частиц. Однако для образца CpSt-P<sub>5</sub> с наиболее сильной адсорбцией ПВС на клиноптилолите, напротив, регистрируется увеличение  $\zeta$ -потенциала на 31%. При увеличении содержания органического модификатора в образцах (CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>20</sub>) наблюдается увеличение  $\zeta$ -потенциала. Это объясняется осаждением в суспензии агрегатов органоминеральных частиц микронных размеров.

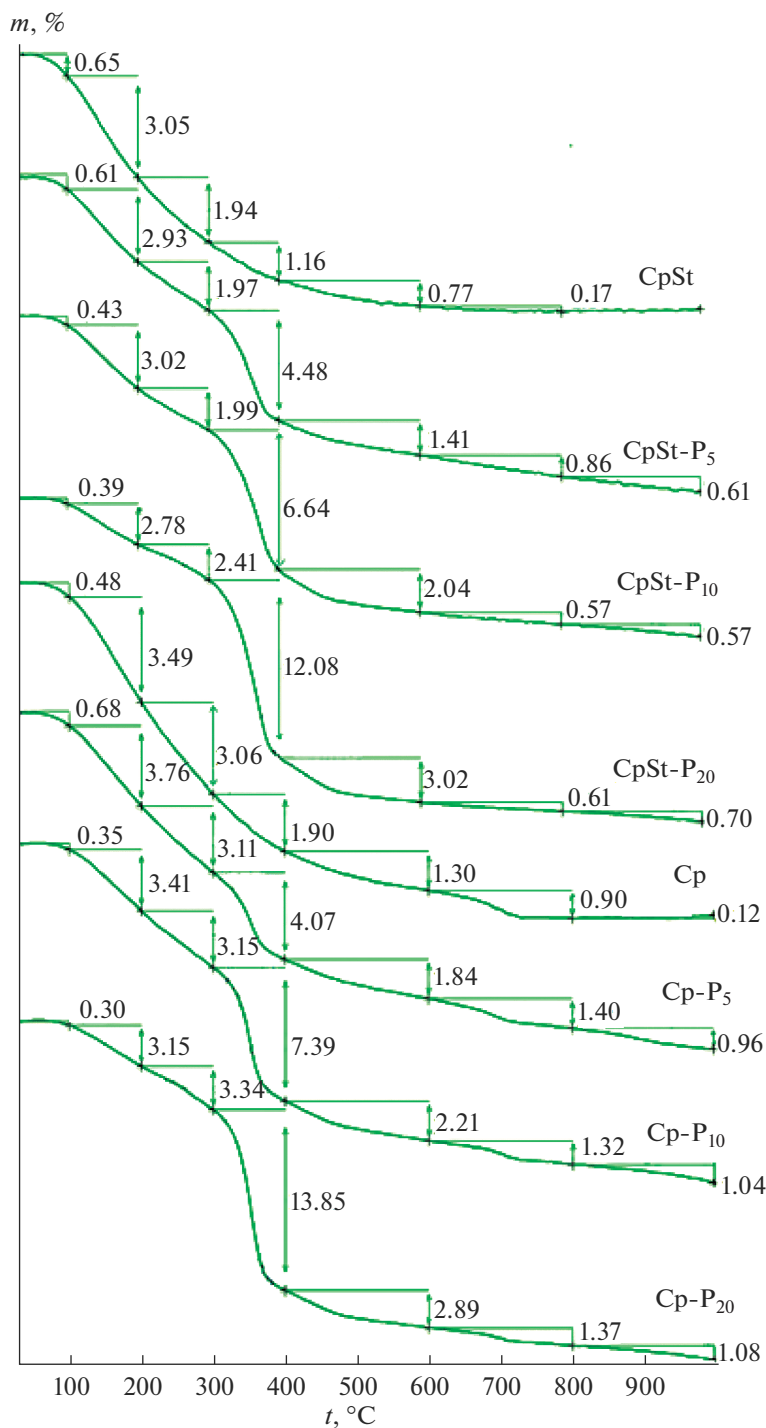


**Рис. 3.** ИК-спектры образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.





**Рис. 4.** ДСК-кривые образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.



**Рис. 5.** Потери массы образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС, при нагревании: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.

Величина удельной поверхности по БЭТ модифицированных ПВС клиноптилолитовых пород уменьшилась на 17–31% по сравнению с таковой для образцов CpSt и Cp (табл. 3). Количество

адсорбционных центров для молекул азота уменьшается вследствие адсорбции макромолекул полимера. При модификации обеих пород 10 и 20 мас. % ПВС удельный объем пор уменьшился, а при мо-

**Таблица 2.** Влияние содержания органического модификатора ПВС ( $\omega$ ) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на температуру эндозффекта ( $t_{\text{эндо}}$ , °C), потерю массы ( $\Delta m$ ), кажущуюся энергию активации ( $E_a$ ) реакции дегидратации и значения достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) по сравнению с механоактивированными породами без модификатора

Образец	Порода	$\omega$ , мас. %	$t_{\text{эндо}}$ , °C	$\Delta m$ , %		$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль
				300°C	800°C	$f(\alpha) = 1 - \alpha$		$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$	
CpSt	Клиноптилолит-стильбитовая	0	172	5.6	7.7	0.9169	45.73	0.9389	49.47
CpSt-P <sub>5</sub>		5	175	5.5	12.3	0.9911	16.07	0.9862	18.05
CpSt-P <sub>10</sub>		10	174	5.4	14.7	0.9481	41.55	0.9567	43.09
CpSt-P <sub>20</sub>		20	172	5.6	21.3	0.9506	40.06	0.9562	41.02
Cp	Клиноптилолитовая	0	195	7.0	11.2	0.9709	34.67	0.9803	36.87
Cp-P <sub>5</sub>		5	192	7.6	14.9	0.9896	23.85	0.9948	25.80
Cp-P <sub>10</sub>		10	196	6.9	17.8	0.9697	40.73	0.9751	41.95
Cp-P <sub>20</sub>		20	191	6.8	24.9	0.7920	—	0.7945	—

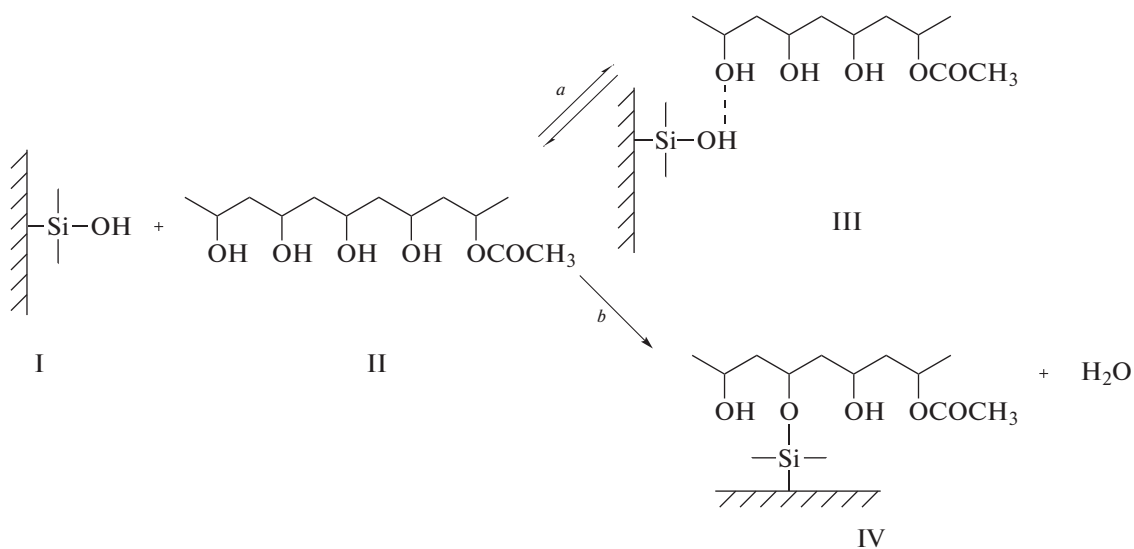
Примечание.  $\alpha$  – степень превращения вещества,  $f(\alpha)$  – формально-кинетическая функция; “—” – данные не приведены в связи с низкой степенью достоверности.

дификации 5 мас. % ПВС увеличился в 1.8 и 1.4 раза (органоминеральные сорбенты CpSt-P<sub>5</sub>, Cp-P<sub>5</sub> соответственно).

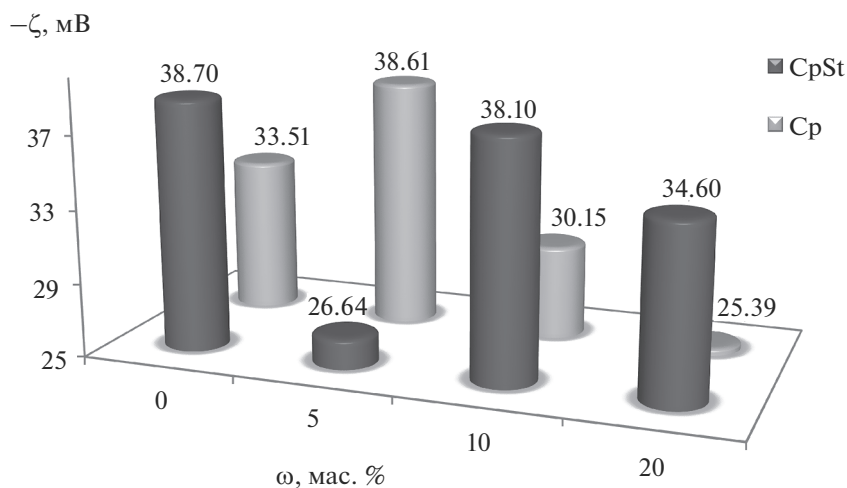
Распределение диаметров пор (рис. 8) имеет тенденцию к сосредоточению в диапазоне 4 (CpSt, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>) и 2 нм (Cp, Cp-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>20</sub>). Изотермы адсорбции всех исследуемых образцов близки ко II типу, но наличие гистерезиса позволяет отнести их к IV типу, т.е. к мезопористым материалам (рис. 9). В то же время, сходже-

ние ветвей адсорбции и десорбции ниже величины относительного значения давления 0.4 в случае образцов CpSt, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>10</sub> и Cp-P<sub>20</sub> явно свидетельствует о значительном количестве микропор. Гистерезис для всех образцов можно отнести к типу H3 согласно IUPAC, что указывает на поры щелевидной формы и плоскопараллельные частицы материала.

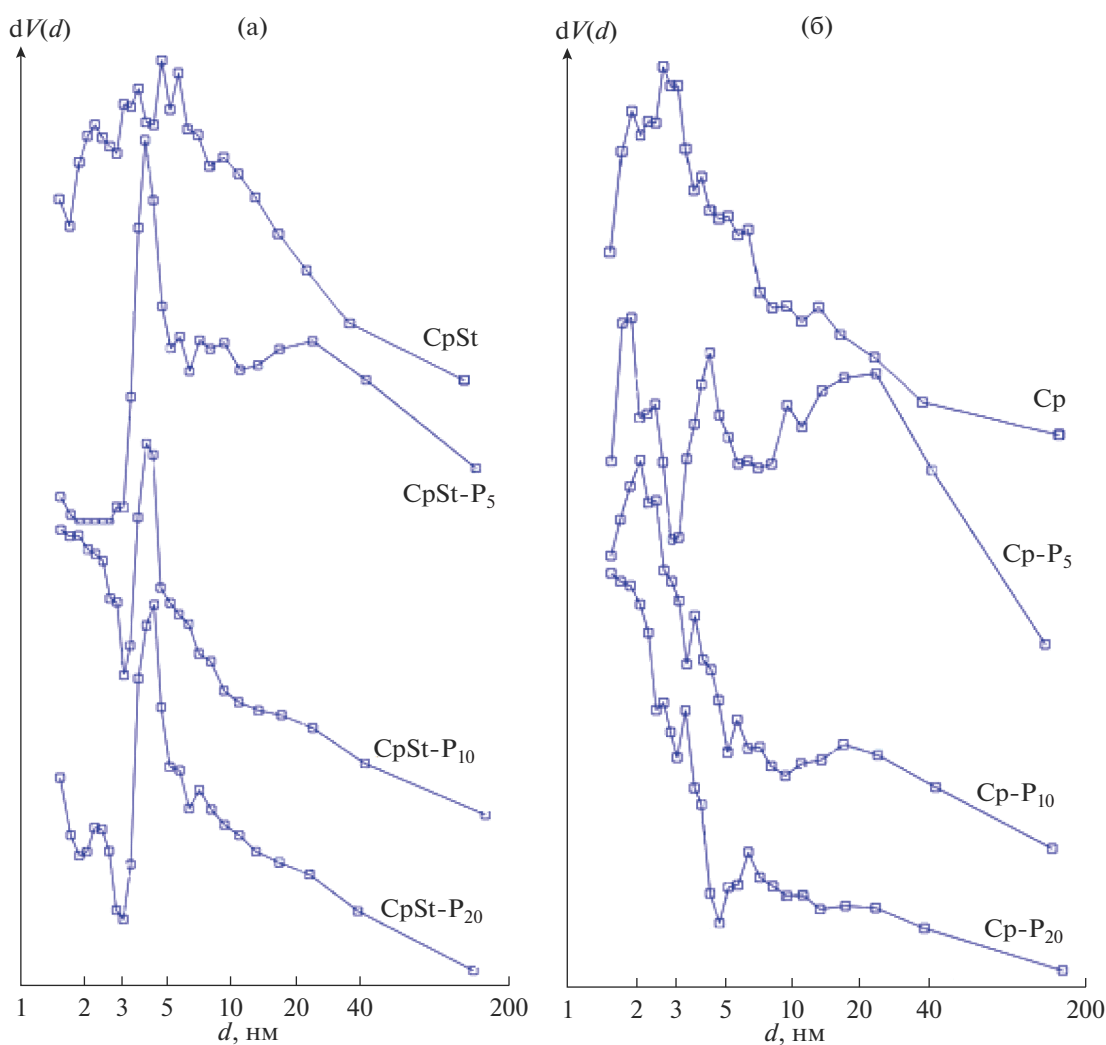
Увеличение содержания ПВС в составе сорбента от 5 до 20 мас. % также приводит к снижению насыпной и истинной плотностей на вели-



**Рис. 6.** Модель адсорбции ПВС на поверхности клиноптилолита: *a* – физическая адсорбция, *b* – хемосорбция, I – силанольная группа на твердой поверхности клиноптилолита, II – фрагмент макромолекулы ПВС; III – органоминеральный комплекс с межмолекулярной водородной связью, IV – органоминеральный комплекс с ковалентной связью.



**Рис. 7.** Зависимость дзета-потенциала от содержания ПВС в образцах: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода.

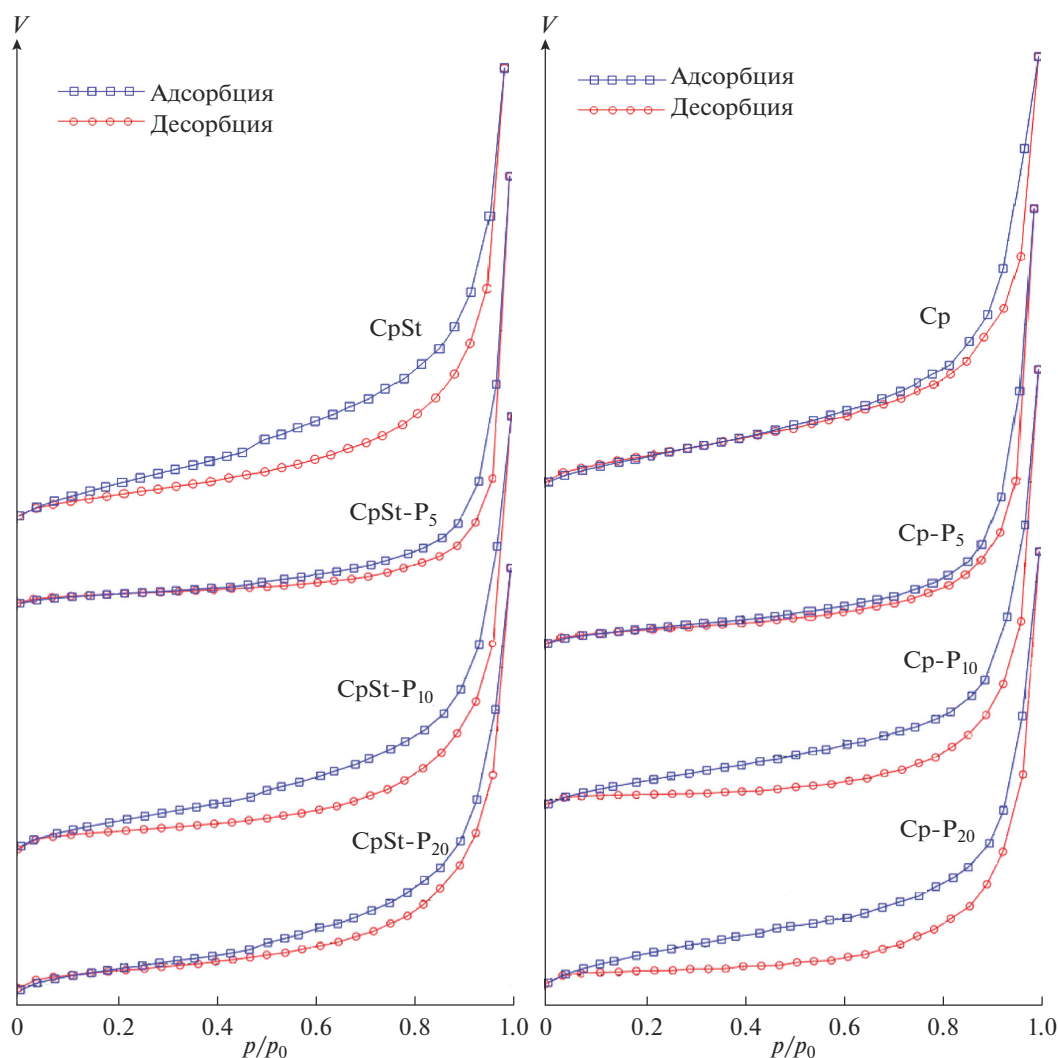


**Рис. 8.** Распределение пор по размерам в образцах цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода, индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.

**Таблица 3.** Текстульные свойства цеолитовых (клиноптилолитовых) пород, механоактивированных без и с органическим модификатором ПВС, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	Порода	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г				$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
		БЭТ	Ленгмюр	БДХ (адс. ветвь)	БДХ (дес. ветвь)	адсорбция	десорбция	десорбция	десорбция
СрSt	Клиноптилолит-стильбитовая	34.6	68.4	38.1	66.6	0.16	4.6	0.17	4.3
СрSt-P <sub>5</sub>		28.7	42.2	25.4	37.4	0.29	9.0	0.29	3.9
СрSt-P <sub>10</sub>		26.2	37.6	22.3	46.8	0.15	6.9	0.15	3.9
СрSt-P <sub>20</sub>		23.7	37.7	22.2	33.8	0.13	7.1	0.13	4.3
Ср	Клиноптилолитовая	28.8	52.5	35.0	39.4	0.12	2.6	0.12	2.2
Ср-P <sub>5</sub>		23.4	38.4	21.1	28.5	0.17	10.6	0.17	1.9
Ср-P <sub>10</sub>		—	22.7	16.1	37.4	0.13	7.1	0.14	2.1
Ср-P <sub>20</sub>		—	21.4	14.0	33.4	0.10	7.0	0.10	1.5

Примечание. “—” — данные не приведены в связи с низкой степенью достоверности;  $V$  — удельный объем пор,  $d$  — диаметр пор.



**Рис. 9.** Изотермы адсорбции–десорбции азота для цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: СрSt — клиноптилолит-стильбитовая порода, Ср — клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.

**Таблица 4.** Влияние содержания ПВС ( $\omega$ ) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на физические и сорбционные свойства по сравнению с механоактивированными породами без органического модификатора

Образец	Порода	$\omega$ , мас. %	$d_b$ , г/см <sup>3</sup>	$d_t$ , г/см <sup>3</sup>	$W$ , %	SC, г/г	B, г/г
			физические свойства			сорбционные свойства	
СрSt	Клиноптилолит- стильбитовая	0	0.70 ± 0.01	2.20 ± 0.04	4.88 ± 0.03	1.30 ± 0.03	0.39 ± 0.02
СрSt-P <sub>5</sub>		5	0.55 ± 0.01	1.87 ± 0.03	6.05 ± 0.04	1.42 ± 0.04	0.59 ± 0.03
СрSt-P <sub>10</sub>		10	0.51 ± 0.07	1.85 ± 0.03	6.20 ± 0.09	1.41 ± 0.04	0.84 ± 0.06
СрSt-P <sub>20</sub>		20	0.39 ± 0.03	1.73 ± 0.03	6.06 ± 0.04	1.49 ± 0.02	1.46 ± 0.05
Ср	Клиноптилоли- товая	0	0.68 ± 0.01	2.04 ± 0.03	6.71 ± 0.05	1.31 ± 0.04	0.56 ± 0.03
Ср-P <sub>5</sub>		5	0.52 ± 0.01	1.90 ± 0.01	6.58 ± 0.09	1.37 ± 0.01	0.94 ± 0.06
Ср-P <sub>10</sub>		10	0.48 ± 0.02	1.79 ± 0.04	6.44 ± 0.04	1.45 ± 0.03	0.95 ± 0.03
Ср-P <sub>20</sub>		20	0.39 ± 0.02	1.78 ± 0.04	6.13 ± 0.09	1.55 ± 0.02	1.16 ± 0.08

Примечание:  $d_b$  – насыпная плотность,  $d_t$  – истинная плотность,  $W$  – гигроскопическая влажность, SC – нефтеемкость, B – водопоглощение.

чины 26–30 и 6.6–7.0% соответственно (табл. 4). При этом гигроскопическая влажность образцов на основе клиноптилолитовой породы (СрSt-P<sub>5</sub>, СрSt-P<sub>20</sub>) уменьшается на 7%, а для клиноптилолит-стильбитовой породы (Ср-P<sub>5</sub>, Ср-P<sub>20</sub>) практически не изменяется.

Нефтеемкость и водопоглощение исследуемых органоминеральных сорбентов повышаются симбатно с содержанием ПВС (табл. 4). Образцы СрSt, Ср, СрSt-P<sub>5</sub> обладают водопоглощением до 59%, а самым влагоемким оказался сорбент СрSt-P<sub>20</sub>. Сорбционная емкость образцов СрSt-P<sub>20</sub> и Ср-P<sub>20</sub> по отношению к нефти соизмерима с таковой для синтетических цеолитов [14] и повышается на 15 и 18% по сравнению с СрSt и Ср, а по отношению к воде – в 3.7 и 2.1 раза соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние трехминутной механохимической активации на воздухе в вибрационном истирателе, что соответствует подведенной дозе механической энергии 2.16 кДж/г, в присутствии 5–20 мас. % ПВС на структуру, физические и нефтесорбционные свойства природных цеолитов клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород. Увеличение содержания ПВС в образцах сопровождается формированием коллоидных полимерных и органоминеральных частиц пластинчатой и сферической форм, увеличением количества аморфной фазы, квантоворазмерным эффектом. Смещение полос поглощения валентных колебаний ОН-групп и Si–O–Si-связей, Si–ОН- или Si–O(H)–Al-групп свидетельствует об адсорбции полимера на силанольных группах клиноптилолита.

Обнаружено снижение истинной плотности и площади удельной поверхности органоминеральных сорбентов при модификации ПВС на величину до 21 и 30% соответственно. Удельный объем пор уменьшается на величину до 17–19% при содержании 10 и 20% ПВС.

Для удаления нефти с твердых поверхностей можно рекомендовать клиноптилолитовые породы, модифицированные 20 мас. % ПВС, у которых высокое водопоглощение, но величина нефтеемкости улучшена на 15–18% по сравнению с чисто минеральными немодифицированными клиноптилолитовыми породами.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Т.В. Дербеневу за участие в проведении экспериментальных исследований.

Исследование проводили в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalbuadi D.N., Goenadi D.H., Santi L.P., Nurtjahja L.R., Miner J. The Potential Use of Natural Clinoptilolite Zeolite for Crude Oil Spill Removal from Sea Water // Mater. Charact. Eng. 2019. V. 7. P. 446–453. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2019.76031>
2. Demirkiran A.R., Fullen M.A., Williams C.D. Comparative Analysis of the Physicochemical and Oil Adsorption Characteristics of Clinoptilolites from Turkey and the USA // Oxid. Commun. 2016. V. 39. № 1-II. P. 787–807.
3. Дабижа О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // Неорган. материалы. 2021 Т. 57 № 4. С. 419–428. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040035>

4. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. Клячко А.Л. и др. М.: Мир, 1976. 784 с.
5. *Motsa M.M., Mamba B.B., Thwala J.M., Msagati T.A.M.* Preparation, Characterization, and Application of Polypropylene–Clinoptilolite Composites for the Selective Adsorption of Lead from Aqueous Media // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 359. № 1. P. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.067>
6. *Nikashina V.A., Gembitskii P.A., Kats E.M., Boksha L.F., Galuzinskaya A.K.* Organomineral Sorbents Based on Clinoptilolite-Containing Tuffs // *Russ. Chem. Bull.* 1994. V. 43. P. 1462–1465. <https://doi.org/10.1007/BF00697126>
7. *Шапкин Н.П., Ермак И.М., Разов В.И., Давыдова В.Н., Хальченко И.Г., Шкуратов А.Л.* Получение органомодифицированных алюмосиликатов для очистки биологических растворов // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 6. С. 766–771. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14060191>
8. *Zhao Y., Zhao X., Deng J., He C.* Utilization of Chitosan–Clinoptilolite Composite for the Removal of Radiocobalt from Aqueous Solution: Kinetics and Thermodynamics // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 308. P. 701–709. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4475-9>
9. *Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В.* Кинетика сорбции тяжелых металлов из поверхностной воды на природном и модифицированном полиэтилен-ниминном клиноптилолите Холинского месторождения // *Сорб. и хром. процессы.* 2016. Т. 16. № 1. С. 36–43.
10. *Olad A., Ahmadi S., Rashidzadeh A.* Removal of Nickel (II) from Aqueous Solutions with Polypyrrole Modified Clinoptilolite: Kinetic and Isotherm Studies // *Desalination Water Treat.* 2013. V. 51. P. 7172–7180. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.771285>
11. *Olad A., Khatamian M., Naseri B.* Removal of Toxic Hexavalent Chromium by Polyaniline Modified Clinoptilolite Nanoparticles // *J. Iran. Chem. Soc.* 2011. V. 8. P. S141–S151. <https://doi.org/10.1007/BF03254291>
12. *Vala R.M.K., Tichagwa L., Pasch H., Dikio E.D.* Solid State NMR Characterization and Adsorption Properties of Lignocellulose–Clinoptilolite Composites Prepared with Siloxanes Coupling Agents // *S. Afr. J. Chem.* 2015. V. 68. P. 143–152. <https://doi.org/10.17159/379-4350/2015/B68A21>
13. *Xu Zh., Jiang X., Zhou H., Li J.* Preparation of Magnetic Hydrophobic Polyvinyl Alcohol (PVA)–Cellulose Nanofiber (CNF) Aerogels as Effective Oil Absorbents // *Cellulose.* 2018. V. 25. P. 1217–1227. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1619-9>
14. *Bandura L., Franus M., Panek R., Wozzuk A., Franus W.* Characterization of Zeolites and Their Use as Adsorbents of Petroleum Substances // *Przem. Chem.* 2015. V. 94. № 3. P. 323–327. <https://doi.org/10.15199/62.2015.3.11>
15. *Muir B., Bajda T.* Organically Modified Zeolites in Petroleum Compounds Spill Cleanup – Production, Efficiency, Utilization // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 149. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.010>
16. *Amir Ch., Hossein K., Mohammad K.* Experimental Design Optimized Ball Milling of Natural Clinoptilolite Zeolite for Production of Nano Powders // *Powder Technol.* 2010. V. 203. № 2. P. 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.034>
17. *Nikashina V.A., Streletsky A.N., Kolbanev I.V., Meshkova I.N., Grinev V.G., Serova I.B., Yusupov T.S., Shumskaya L.G.* Properties of Mechanically Activated Natural Clinoptilolite and Chabazite // *Clay Miner.* 2011. V. 46. P. 329–337. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.2.329>
18. *Юсупов Т.С., Уракаев Ф.Х., Исупов В.П.* Прогноз структурно-химических изменений минералов при механических воздействиях в процессах измельчения // *ФТПРПИ.* 2015. № 5. С. 161–168.
19. *Cruciani G.* Zeolites upon Heating: Factors Governing Their Thermal Stability and Structural Changes // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. № 9–10. P. 1973–1994. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.057>
20. *Ратько А.И., Иванец А.И., Кулак А.И., Морозов Е.А., Сахар И.О.* Термическое разложение природного доломита // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 12. С. 1502–1507.
21. *Sternik D., Majdan M., Deryło-Marczewska A., Żukociński G., Gładysz-Płaska A., Gun'ko V.M., Mikhalovsky S.V.* Influence of Basic Red 1 dye Adsorption on Thermal Stability of Na–Clinoptilolite and Na–Bentonite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. № 2. P. 607–615. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1014-3>

УДК 549.08546.06

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ГИДРОКСИАПАТИТА ПОВЫШЕННОЙ ТЕКУЧЕСТИ

© 2022 г. И. А. Бородулина<sup>1</sup>, \*, Н. В. Булина<sup>1</sup>, С. В. Макарова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: borodulina@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 14.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Статья посвящена разработке простого способа получения порошка кристаллического гидроксиапатита кальция с повышенной текучестью, пригодного для плазменного напыления, а также для 3D-печати керамических биорезорбируемых имплантатов. Показано, что частицы размером менее 15 мкм оказывают влияние на текучесть порошка гидроксиапатита. Обнаружено, что, используя методику, включающую процедуры измельчения, обжига и отсева мелкой фракции мокро-сухим способом, можно получить порошок с текучестью 57.1 с/50 г размерного диапазона 40–90 мкм.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит кальция, текучесть, биорезорбируемые материалы

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120041

### ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит (ГАП), имеющий химическую формулу  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , является структурным аналогом минеральной составляющей костного вещества, имеет сходные физические и механические свойства, обладает уникальной биологической совместимостью и способностью активно стимулировать размножение клеток соединительной ткани и новообразование костной ткани, что указывает на большие потенциальные возможности применения ГАП в медицине. На сегодняшний день ГАП используется для изготовления биосовместимой керамики и биопокровов инертных металлических имплантатов, в качестве лекарственных веществ, косметических и стоматологических средств [1–6].

К сожалению, установленные протезы и зубные имплантаты приходится периодически заменять, как правило, по причине недостаточного формирования кости вокруг имплантата, особенно у пациентов с остеопорозом или инфекцией [7–11].

Синтетические материалы для костных имплантатов должны обладать определенными поверхностными и объемными характеристиками, чтобы соответствовать требованиям биосовместимости и механических свойств для данного применения. Костные и зубные имплантаты для несущих нагрузок обычно изготавливаются из металлов или сплавов (титан, сплавы Ti-6Al-4V, нержавеющая сталь) [12]. Поверхностная моди-

фикация металлических имплантатов является эффективной стратегией ускорения заживления кости в ранние периоды имплантации. Разработаны различные типы покрытий для повышения биосовместимости и остеокондуктивности металлических имплантатов. Покрытие слоем ГАП является одним из жизнеспособных решений благодаря превосходной биосовместимости, биоактивности и остеокондуктивным свойствам [13].

Среди большого разнообразия методов получения ГАП-покрытий [13] наибольшее распространение имеют технологии плазменного напыления [14] в связи с высокой доступностью данного оборудования в промышленности [13]. Химический и фазовый составы покрытия, получаемого при плазменном напылении порошка ГАП, зависят от параметров напыления, термической стабильности и фракционного состава напыляемого материала.

Авторы [15] путем проведения анализа структуры порошков ГАП различного фракционного состава после нахождения в плазменной струе установили, что частицы диаметром менее 30 мкм расплавляются полностью и имеют аморфную структуру, а частицы диаметром 55 мкм и более имеют наряду с расплавом кристаллическое ядро, соответствующее структуре ГАП. Известно, что аморфные фосфаты кальция имеют более высокую скорость растворения [16], что приводит к быстрой деградации полученного биопокровия.



Следовательно, при получении биопокрытий на основе ГАП методом плазменного напыления необходимо использовать частицы размером более 50 мкм, позволяющие сохранять исходную кристаллическую структуру вещества. Авторы [17] исследовали микроструктуру покрытий, полученных плазменным напылением порошков ГАП с различным распределением частиц по размерам (от 1 до 180 мкм) на титановые подложки, и установили, что, несмотря на высокую кристалличность покрытий, образованных из крупных частиц ГАП размером более 125 мкм, происходит их быстрая деградация при погружении в деионизированную воду, обуславливающая высокую пористость.

В последнее десятилетие активно развивается направление 3D-печати керамических имплантатов, позволяющее создавать изделия сложной формы [18], в т.ч. из порошкового материала [19, 20]. В работе [21] сообщается, что для 3D-печати керамических изделий путем лазерной обработки порошкового слоя рекомендуется использовать частицы размером более 20 мкм. Верхняя граница размера определяется толщиной создаваемого при печати слоя. Необходимость удаления высокодисперсных и мелких фракций применительно к технологии 3D-печати объясняется тем, что их присутствие в массе порошка из-за наличия адгезии приводит к агломерации частиц, что существенно ухудшает технологический процесс создания изделия. Кроме того, для данного способа печати важным параметром является текучесть порошка [19]. Чем выше текучесть, тем ровнее насыпной слой, подготавливаемый для лазерной обработки.

Текучесть порошков – комплексная реологическая характеристика, которая зависит от плотности, гранулометрического состава, формы частиц, а также состояния их поверхности. Определяющими являются силы трения и сцепления частиц между собой (адгезии), затрудняющие течение порошков [22]. Для частиц порошка размером более 15–20 мкм силы адгезии малы в сравнении с гравитационными силами, которые отделяют частицы друг от друга. У высокодисперсных и мелких фракций порошков силы адгезии начинают превалировать, поэтому данные фракции обладают низкой текучестью [23, 24]. Присутствующие в массе порошка мелкие частицы из-за высокой удельной поверхности способствуют увеличению контакта между ними и внутреннего трения, образованию более рыхлой структуры, в результате чего снижается насыпная плотность порошка, ухудшается его текучесть.

Из приведенных данных следует, что и для изготовления ГАП-покрытий плазменным напылением, и для печати 3D-изделий из порошка ГАП

важным фактором является фракционный состав исходного порошка.

Традиционно ГАП получают химическим осаждением из растворов прекурсоров, содержащих фосфат-ионы и ионы кальция, при постоянном контроле pH. При данном способе синтеза формируются наноразмерные частицы с низкой степенью кристалличности [25]. Дальнейшее применение такого нанопорошка, склонного к агломерации и комкованию, затруднительно. Для предотвращения агрегации частиц ГАП, полученных осаждением, можно модифицировать поверхность, например, посредством катионного ПАВ [26]. Однако данная методика не всегда приемлема, т.к. в этом случае появляется необходимость удаления ПАВ в процессе изготовления изделия из ГАП, поэтому, как правило, проводятся простые процедуры дополнительной термообработки для укрупнения частиц синтезированного материала. Например, в работе [27] порошок ГАП, осажденный при контролируемом значении pH, после отмытки от маточного раствора сушат, затем обжигают при температуре 600°C и получают частицы ГАП размером 20–60 мкм. В работе [28] для получения частиц ГАП, обладающих текучестью, после процедур синтеза (старение, промывание, сушка до влагосодержания 1–2 мас. %) проводят дополнительное измельчение, обкатку и обжиг. Именно проведение обкатки порошка на сите, как утверждают авторы [28], позволяет получить порошок ГАП с размером частиц 63–80 мкм и текучестью 74–78 с/50 г.

Для получения частиц порошка с высокой текучестью используют также процедуру распылительной сушки с последующей термообработкой [29, 30]. В результате получается достаточно широкое распределение по размерам частиц, что приводит к необходимости отсева с целью получения узкой размерной фракции.

Целью данной работы была разработка простого способа получения порошка ГАП с узким распределением частиц по размерам, пригодного для дальнейшего применения в изготовлении покрытий и трехмерных изделий методами, используемыми в качестве исходного сырья текучие порошки определенного размерного диапазона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали ГАП, синтезированный механохимическим способом [31, способ 5]. Данный способ включает в себя обработку смеси гидроортофосфата кальция и отожженного оксида кальция в стехиометрии ГАП в планетарной шаровой мельнице АГО-3 при вращении барабанов со скоростью 1200 об./мин. Время обработки составляет 20 мин. В результате синтеза полу-

чается однофазный продукт в мелкодисперсном состоянии.

Синтезированный ГАП измельчался в механической ступке до получения порошка с преимущественным размером частиц не более 90 мкм, затем обжигался в высокотемпературной печи ПВК-1,6-5 при 1200°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч для повышения плотности частиц. После естественного остывания продукта в печи проводился отсев мелкой фракции на сите с размером ячеек 40 мкм тремя способами: сухим, мокрым и комбинированным мокро-сухим. Фракционирование порошка проводили по ГОСТ 18318-94 для сухого способа и до чистых промывных вод для мокрого способа.

Рентгенограммы полученных образцов регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, диапазон съемки  $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем накопления 35 с.

Морфологию частиц исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi TM-1000.

Гранулометрический состав определяли с помощью метода лазерного светорассеяния при использовании прибора "Микросайзер 201А".

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) измеряли на приборе "Сорбтометр-М" с использованием многоточечного метода БЭТ и азота в качестве газа-адсорбата.

Текучесть определяли по ISO 4490:2018(E) посредством калиброванной воронки Холла. Анализировался порошок массой  $50.000 \pm 0.001$  г, время истечения порошка измерялось секундомером с точностью  $\pm 0.1$  с. Для измерений использовалась стальная воронка с диаметром выходного отверстия 2.5 мм. За результат принималось среднее арифметическое из пяти измерений.

Насыпную плотность определяли по ГОСТ 19440-94. Использовалась стальная воронка, зафиксированная на высоте отверстия 25 мм от верхнего края цилиндрической емкости вместимостью  $25 \pm 0.05$  см<sup>3</sup> и внутренним диаметром  $30 \pm 1$  мм. Насыпную плотность вычисляли по формуле  $\rho_{нас} = m/V$ , где  $m$  – масса испытуемого порошка в емкости,  $V$  – объем емкости. За результат принималось среднее арифметическое из пяти определений.

Для определения пикнометрической плотности использовался гелиевый пикнометр Ultrarus 1200e. Измерения проводились при температуре 20.2°C с использованием газообразного гелия с объемной долей не менее 99.99%.

Микротвердость по Виккерсу измеряли с помощью прибора DuraScan-50 при нагрузке 0.02 Н и

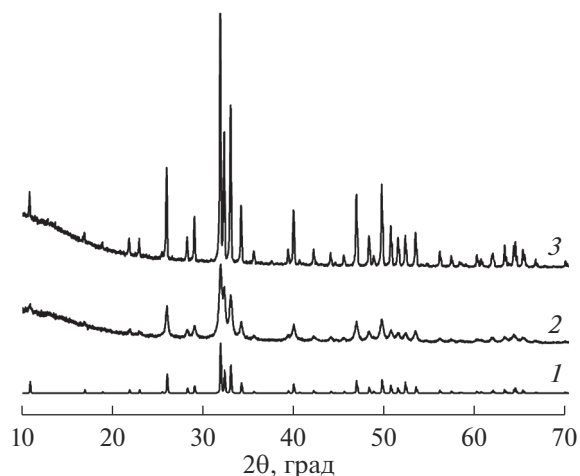


Рис. 1. Рентгенограммы механохимически синтезированного ГАП до (2) и после обжига при температуре 1200°C (3) в сравнении с рентгенограммой ГАП, приведенной в базе данных порошковых рентгенограмм PDF-2 № 72-1243 (1).

времени выдержки 10 с. Для образца делали 50 отпечатков.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный продукт представляет собой ГАП, рентгенограмма которого идентична приведенной в базе данных PDF-2 за номером 72-1243, без примеси исходных компонентов и других фаз (рис. 1). Продукт обладает удельной поверхностью 53 м<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью 0.54 г/см<sup>3</sup>.

Выбор температуры обжига порошка определялся исходя из следующих положений. Более высокая температура обжига нецелесообразна, т.к. она способствует накоплению микродеформаций в структуре ГАП и появлению продуктов разложения [32]. Уменьшение температуры обжига приведет к формированию менее плотных частиц, т.к. максимальная усадка материала наблюдается при 1200°C [33]. Использование частиц с низкой плотностью в дальнейших технологических процессах приводит к низкой эффективности массопереноса вещества (уменьшается плотность потока массы вещества). Снижение температуры обжига влечет за собой также увеличение содержания мелкой фракции в массе порошка, что усложняет процесс отсева. К примеру, в массе порошка ГАП, обожженного при 1000°C, содержание фракции до 15 мкм составляет 40% против 30% в случае обжига при 1200°C.

Используемый в работе ГАП после измельчения и обжига при 1200°C представляет собой агломераты частиц с достаточно широким распре-

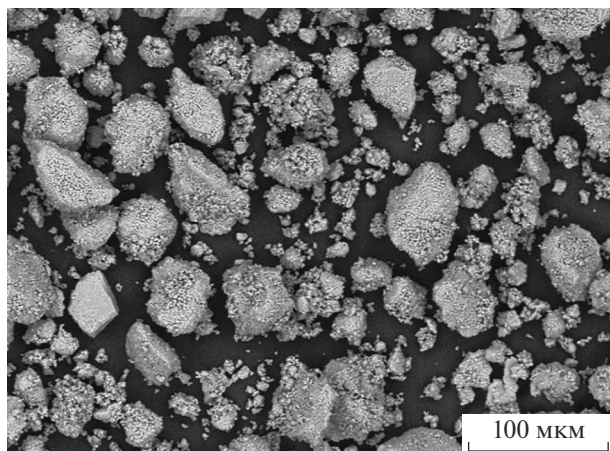


Рис. 2. РЭМ-изображение частиц исходного порошка ГАП.

делением по размерам (рис. 2). Присутствуют частицы от 1 до 130 мкм (рис. 3). Высокотемпературный обжиг порошка ГАП приводит к снижению удельной поверхности материала с 53 до

3.1 м<sup>2</sup>/г за счет снижения пористости частиц и к росту насыпной плотности с 0.54 до 0.80 г/см<sup>3</sup>, однако данный порошок обладает нулевой текучестью.

В наших исследованиях особое внимание уделялось тому, чтобы в целях получения порошка ГАП, обладающего текучестью, найти продуктивный способ освобождения порошка от фракции менее 15 мкм, т.к. содержание этой фракции в массе порошка во многом определяет его реологические характеристики и состав получаемого изделия, о чем сообщалось выше. Из рис. 3 видно, что частиц с размером менее 15 мкм в порошке присутствует около 30%.

Освобождение порошка ГАП от мелкой фракции проводилось с использованием сита с размером ячейки 40 мкм тремя способами: сухим, мокрым и комбинированным мокро-сухим. Исследования гранулометрического состава порошков, полученных тремя способами фракционирования, показали, что содержание в них частиц менее 15 мкм уменьшается при переходе от сухого способа к комбинированному мокро-сухому от 14 до 3.5% (рис. 4, табл. 1). Эти данные подтверждают

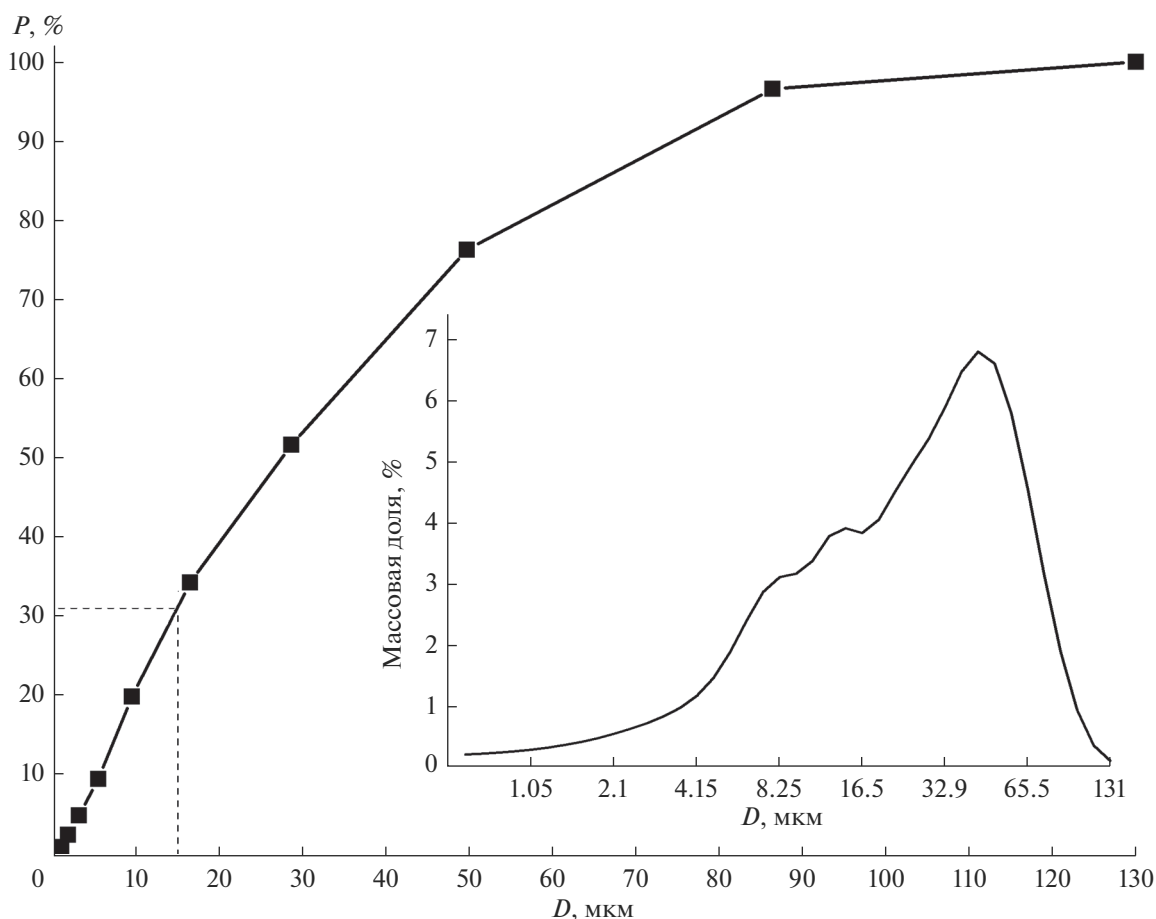


Рис. 3. Весовое содержание и массовая доля частиц исходного порошка ГАП в зависимости от их размера.

ются также результатами РЭМ-исследований порошков, полученных тремя способами отсева мелкой фракции. На рис. 5 видно, что при сухом методе присутствует еще довольно много мелких частиц (рис. 5а), которые могут негативно влиять на текучесть порошка. При мокром способе отдельно лежащие мелкие частицы не наблюдаются, однако они присутствуют на поверхности других частиц (рис. 5б). После комбинированного способа частицы микронного размера практически отсутствуют даже на поверхности более крупных частиц (рис. 5в, 5г). Микрофотографии образцов ГАП, полученных разными способами удаления мелкой фракции, свидетельствуют о том, что во всех случаях частицы имеют преимущественно осколочную форму, совпадающую с формой исходных частиц, которые не обладают текучестью.

Из табл. 1 видно, что с уменьшением количества фракции менее 15 мкм увеличиваются текучесть порошка и насыпная плотность, снижается удельная поверхность. Наилучшие параметры наблюдаются для комбинированного способа отсева: текучесть – 57.1 с/50 г, удельная поверхность – 0.21 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность – 1.38 г/см<sup>3</sup>. Однако с точки зрения длительности процесса наиболее быстрым способом является процедура мокрого отсева.

Проведенные испытания текучести порошков ГАП, полученных разными способами фракционирования, показали, что показатель текучести порошка находится в прямой зависимости от содержания частиц с размером менее 15 мкм. С уменьшением содержания таких частиц в массе порошка возрастает его подвижность, улучшается текучесть.

Применение мокрого способа отсева мелкой фракции из массы порошка ГАП позволяет существенно сократить время фракционирования и более качественно удалить мелкую фракцию, а следовательно, улучшить текучесть и увеличить насыпную плотность порошка. Стадия последующего сухого отсева за небольшое дополнительное время дает возможность улучшить показатели текучести.

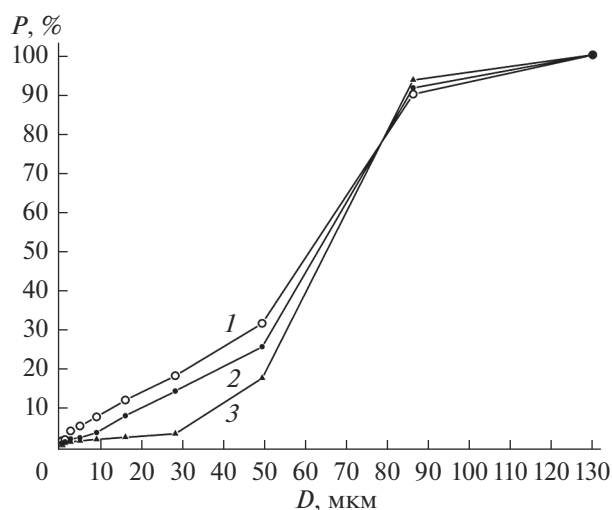


Рис. 4. Весовое содержание частиц порошка ГАП в зависимости от их размера после процедуры отсева: 1 – сухой, 2 – мокрый, 3 – мокро-сухой.

Для образца с наибольшей текучестью (мочно-сухой способ) были измерены пикнометрическая плотность и микротвердость. Значение пикнометрической плотности составило  $3.1223 \pm 0.0005$  г/см<sup>3</sup>, что близко к теоретической плотности ГАП – 3.15 г/см<sup>3</sup> [34]. Микротвердость частиц составила  $5.10 \pm 0.16$  ГПа, что также близко к значению, полученному для спрессованного образца – 6 ГПа [35]. Использование образцов со столь высокими характеристиками позволит осуществлять эффективный массоперенос вещества в процедурах напыления и делает частицы более стойкими к истиранию и внешнему воздействию. Высокая пикнометрическая плотность порошка, обладающего повышенной текучестью, позволяет создать более плотный слой спекаемого/сплавляемого материала при печати 3D-изделий.

Изменение размера ячейки используемых сит влияет на фракционный состав получаемого порошка. Варьируя наборами сит при первичном и вторичном отсевах, взяв за основу предлагаемую методику, можно получать различные фракции порошков с размером частиц в диапазоне 15–500 мкм.

Таблица 1. Характеристики порошка ГАП до и после отсева мелкой фракции

Способ отсева	Без отсева (исходный)	Сухой	Мокрый	Мочно-сухой
Содержание фракции до 15 мкм, мас. %	$32 \pm 2$	$14 \pm 2$	$8 \pm 1$	$3.5 \pm 0.5$
Текучесть, с/50 г	Не течет	$71.9 \pm 0.3$	$60.6 \pm 0.1$	$57.1 \pm 0.1$
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$3.1 \pm 0.2$	$0.28 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$
$\rho_{нас}$ , г/см <sup>3</sup>	$0.799 \pm 0.008$	$1.31 \pm 0.01$	$1.35 \pm 0.01$	$1.38 \pm 0.01$
Время отсева 50 г, ч	–	1	0.3	0.5

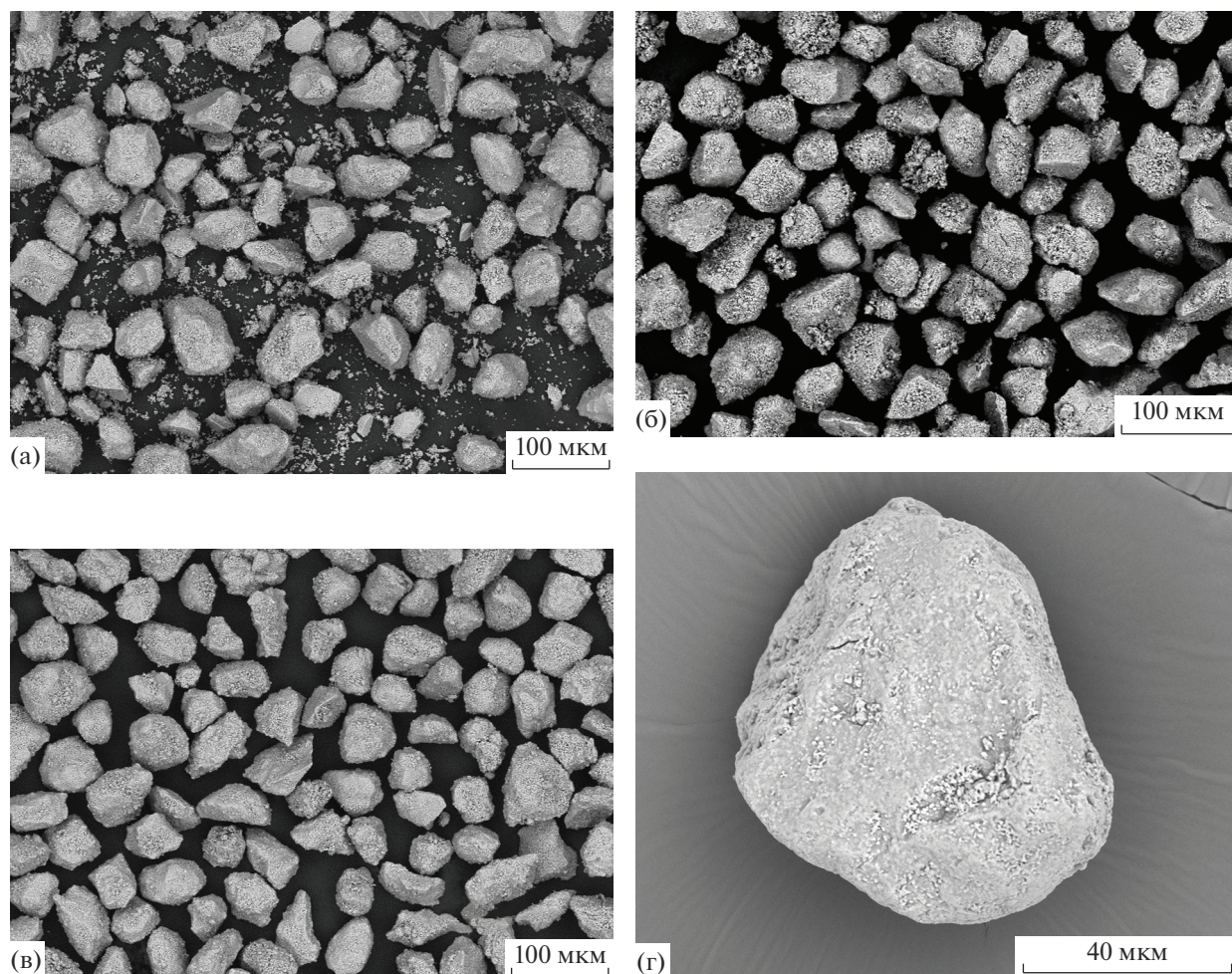


Рис. 5. РЭМ-изображения частиц образцов ГАП при разных способах отсева мелкой фракции: сухой (а), мокрый (б) и мокро-сухой (в, г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью получения порошка ГАП с повышенной текучестью и узким распределением частиц по размерам были исследованы три образца, полученных разными способами удаления частиц размером менее 15 мкм путем отсева. В результате проведенных исследований показано, что показатель текучести порошков напрямую зависит от содержания в них фракции частиц менее 15 мкм. Наиболее эффективным способом удаления мелкой фракции является мокро-сухой рассев.

Разработана методика получения порошка ГАП с фракцией 40–90 мкм с высоким показателем текучести. Методика включает в себя процедуры измельчения, обжига и отсева мелкой фракции. Наилучший показатель текучести достигнут при применении мокро-сухого способа отсева – 57.1 с/50 г. Данная методика приготовления является наиболее быстрой из рассматриваемых и может

применяться для получения различных фракций текучих частиц апатита в диапазоне 15–500 мкм.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 121032500064-8).

Авторы благодарят А.А. Политову за определение пикнометрической плотности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokhrel S. Hydroxyapatite: Preparation, Properties and Its Biomedical Applications // Adv. Chem. Eng. Sci. 2018. V. 8. № 4. P. 225–240. <https://doi.org/10.4236/aces.2018.84016>
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. 2-е изд. М.: Наука, 2014. 201 с.
3. Micalo M.R. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications. Cambridge: Woodhead, 2015. 404 p.
4. Папынов Е.К., Шичалин О.О., Буравлев И.Ю., Портнягин А.С., Белов А.А., Майоров В.Ю., Скури-

- хина Ю.Е., Меркулов Е.Б., Главинская В.О., Номеровский А.Д., Голуб А.В., Шапкин Н.П. Реакционный искровой плазменный синтез пористого биокерамического волластонита // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 261–270. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020130>
5. Крохичева П.А., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Ахмедова С.А., Кирсанова В.А., Свиридова И.К., Сергеева Н.С., Леонов А.В., Баикин А.С., Смирнов И.В., Баринов С.М., Комлев В.С. Костные цементы на основе струвита: влияние введения ванкомицина, оценка биосовместимости и остеокондуктивных потенциалов *in vivo* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 964–976. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080110>
  6. Трубицын М.А., Хунг Хоанг Вьет, Фурда Л.В., Тхам Хонг Нгуен Тхи. Исследование влияния мольных соотношений в кристаллохимической структуре биомиметического наноструктурного гидроксиапатита на характеристики синтезированного продукта // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 601–609. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050214>
  7. Tomsia A.P., Launey M.E., Lee J. S., Mankani M.H., Wegst U.G.K., Saiz E. Nanotechnology Approaches for Better Dental Implants // Int. J. Oral Maxillofac. Implants. 2011. V. 26. Suppl. P. 25–49.
  8. Christenson E.M., Anseth K.S., van der Beucken J.J.J.P., Chan C.K., Ercan B., Jansen J.A., Laurenin C.T., Li W.J., Murugan R., Nair L.S., Ramakrishna S., Tuan R.S., Webster T.J., Mikos A.G. Nanobiomaterial Applications in Orthopedics // J. Orthop. Res. 2007. V. 25. № 1. P. 11–22. <https://doi.org/10.1002/jor.20305>
  9. Fini M., Giavaresi G., Torricelli P., Borsari V., Giardino R., Nicolini A., Carpi A. Osteoporosis and Biomaterial Osteointegration // Biomed. Pharmacother. 2004. V. 58. № 9. P. 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2004.08.016>
  10. Franchi M., Fini M., Martini D., Orsini E., Leonardi L., Ruggeri A., Giavaresi G., Ottani V. Biological Fixation of Endosseous Implants // Micron. 2005. V. 36. № 7–8. P. 665–671. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2005.05.010>
  11. Campoccia D., Montanaro L., Arciola C.R. The Significance of Infection Related to Orthopedic Devices and Issues of Antibiotic Resistance // Biomaterials. 2006. V. 27. № 11. P. 2331–2339. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.044>
  12. Navarro M., Michiardi A., Castano O., Planell J.A. Biomaterials in Orthopaedics // J. R. Soc. Interface. 2008. V. 5. № 27. P. 1137–1158. <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0151>
  13. Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphate Deposits: Preparation, Properties and Biomedical Applications // Mater. Sci. Eng., C. 2015. V. 55. P. 272–326. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.033>
  14. Булина Н.В., Тутков А.И., Исаев Д.Д., Макарова С.В., Баев С.Г., Воробьев А.М., Бессмельцев В.П., Ляхов Н.З. Селективное лазерное плавление Zn–Si-замещенного гидроксиапатита // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 9. С. 1682–1689.
  15. Cheang P., Khor K.A. Thermal Spraying of Hydroxyapatite (HA) Coatings: Effects of Powder Feedstock // J. Mater. Process. Technol. 1995. V. 48. № 1–4. P. 429–436. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(94\)01679-U](https://doi.org/10.1016/0924-0136(94)01679-U)
  16. Dorozhkin S.V. Bioceramics of Calcium Orthophosphates // Biomaterials. 2010. V. 31. № 7. P. 1465–1485. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.050>
  17. Tong W., Chen J., Li X., Cao Y., Yang Z., Feng J., Zhang X. Effect of Particle Size on Molten States of Starting Powder and Degradation of the Relevant Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings // Biomaterials. 1996. V. 17. № 15. P. 1507–1513. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)89775-4](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)89775-4)
  18. Chen Z., Sun X., Shang Y., Xiong K., Xu Z., Guo R., Cai S., Zheng C. Dense Ceramics with Complex Shape Fabricated by 3D Printing: A Review // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. № 2. P. 195–218. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0444z>
  19. Grossin D., Montón A., Navarrete-Segado P., Özmen E., Urruth G., Maury F., Maury D., Frances C., Tourbin M., Lenormand P., Bertrand G. A Review of Additive Manufacturing of Ceramics by Powder Bed Selective Laser Processing (Sintering/Melting): Calcium Phosphate, Silicon Carbide, Zirconia, Alumina, and Their Composites // Open Ceram. 2021. V. 5. P. 100073. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100073>
  20. Kamboj N., Ressler A., Hussainova I. Bioactive Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering by Powder Bed Selective Laser Processing: A Review // Materials. 2021. V. 14. № 18. P. 5338. <https://doi.org/10.3390/ma14185338>
  21. Navarrete-Segado P., Frances C., Grossin D., Tourbin M. Tailoring Hydroxyapatite Microspheres by Spray-Drying for Powder Bed Fusion Feedstock // Powder Technol. 2022. V. 398. P. 117116. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117116>
  22. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
  23. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах (обзор) // Тр. ВИАМ. 2020. № 11 (93). С. 11–20.
  24. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Туник А.Ю., Карпец М.В., Бобрик В.Г., Войнарович С.Г., Кузьмич-Янчук Е.К. Структура и свойства порошков для получения биокерамических покрытий способом плазменного напыления // Автоматическая сварка. 2007. № 4. С. 12–16.
  25. Sadat-Shojai M., Khorasani M.T., Dinpanah-Khoshdargi E., Jamshidi A. Synthesis Methods for Nanosized Hydroxyapatite with Diverse Structures // Acta Biomater. 2013. V. 9. № 8. P. 7591–7621. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>
  26. Каракатенко Е.Ю., Хайруллин А.И., Иванов П.И., Королева М.Ю. Получение наноструктур гидроксиапатита, обладающих высокой удельной поверхностью // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 13. С. 34–36.
  27. Рычков В.Н., Машковцев М.А., Алешин Д.К. и др. Способ получения гранулированных частиц гидроксиапатита: Патент РФ № 2717275 С2. опубл. 19.03.20.

28. Дубок В.А., Ульянич Н.В., Крючков Ю.Н. Способ получения порошка гидроксиапатита для плазменного напыления: Патент UA 19491A. опублик. 25.12.1997.
29. Kweh S.W.K., Khor K.A., Cheang P. The Production and Characterization of Hydroxyapatite (HA) Powders // J. Mater. Process. Technol. 1999. V. 89–90. P. 373–377. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00061-8)
30. Bastan F.E., Rehman M.A.U., Ustiel F. Thermo-Physical Insights into a Series of Strontium Substituted Hydroxyapatite // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 258. P. 123910. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123910>
31. Chaikina M.V., Bulina N.V., Vinokurova O.V., Prosnov I.Yu., Dudina D.V. Interaction of Calcium Phosphates with Calcium Oxide or Calcium Hydroxide during the “Soft” Mechano-Chemical Synthesis of Hydroxyapatite // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 14. P. 16927–16933. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.239>
32. Bulina N., Makarova S., Baev S., Matvienko A., Gerasimov K., Logutenko O., Bystrov V. A Study of Thermal Stability of Hydroxyapatite // Minerals. 2021. V. 11. № 12. P. 1310. <https://doi.org/10.3390/min11121310>
33. Champion E. Sintering of Calcium Phosphate Bioceramics // Acta Biomater. 2013. V. 9. № 4. P. 5855–5875. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.11.029>
34. ГОСТ Р ИСО 13175-3-2015. Имплантаты для хирургии. Фосфаты кальция. Ч. 3. Костные заменители на основе гидроксиапатита и бета-трикальций фосфата.
35. Muralithran G., Ramesh S. The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite // Ceram. Int. 2000. V. 26. № 2. P. 221–230. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00046-2)

УДК 546.05:54.057

## УВЕЛИЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА ПУТЕМ УМЕНЬШЕНИЯ ТОЛЩИНЫ СТенок НАНОКАНАЛОВ И ФОРМИРОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ МИКРОПОР

© 2022 г. Д. А. Еуров<sup>1, \*</sup>, Д. А. Кириленко<sup>1</sup>, М. В. Томкович<sup>1</sup>, М. А. Яговкина<sup>1</sup>, Д. А. Курдюков<sup>1</sup><sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: edan@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 21.09.2022 г.

Принята к публикации 25.09.2022 г.

Разработана методика получения субмикронных сферических микро-мезопористых частиц кремнезема методом основного гидролиза органосиланов в спирто-водно-аммиачной смеси в присутствии цилиндрических мицелл алкиламина. Показано, что при добавлении в реакционную смесь диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилана синтезируемые частицы содержат цилиндрические наноканалы SiO<sub>2</sub> с внутренним диаметром 3 нм, характерные для наноструктурированных материалов типа M41S, но с меньшей толщиной стенок (0.5 вместо 0.7 нм). За счет этого удельные поверхность и объем пор увеличиваются с 750 до 1200 м<sup>2</sup>/г и с 0.5 до 0.7 см<sup>3</sup>/г соответственно. Добавление в реакционную смесь метакрилоксипропилтриметоксисилана приводит к дальнейшему росту параметров (до 1400 м<sup>2</sup>/г и 0.8 см<sup>3</sup>/г) за счет формирования микропор в стенках наноканалов.

**Ключевые слова:** сферические частицы, кремнезем, микропоры, мезопоры, удельная поверхность, объем пор

DOI: 10.31857/S0002337X22120077

### ВВЕДЕНИЕ

Мезопористый кремнезем (SiO<sub>2</sub>) со времен открытия в 1992 году [1] привлекает все большее внимание благодаря таким свойствам, как большая удельная поверхность, большой объем, управляемый размер и узкое распределение пор по размерам. Пористые частицы кремнезема применяются для очистки воды от тяжелых металлов или различных органических соединений [2, 3], как носители катализаторов [4, 5], в биокатализе [6, 7], а также в качестве адсорбентов [8, 9]. Отдельно можно выделить использование таких частиц в биомедицине для диагностики и доставки лекарств [10, 11].

Свойства и возможные области применения кремнезема в значительной степени определяются такими параметрами, как размер и морфология частиц, структура пор, а также состав и концентрация поверхностных функциональных групп [12, 13]. Так, например, с точки зрения биомедицины перспективны субмикронные сферические частицы кремнезема (СЧК), которые поглощаются клетками эффективнее, чем их цилиндрические аналоги [14, 15]. Кроме того, известна зависимость цитотоксичности частиц от их формы, сферические частицы менее токсичны по сравнению с частицами другой геометрии [16]. Характеристики по-

ристости частиц также важны для практического использования СЧК. Так, большая удельная поверхность содержит больше активных центров с требуемой функциональностью, большой объем пор позволяет загружать в частицы больше целевого вещества, а размеры пор обуславливают скорость массопереноса веществ.

Как правило, мезопористые СЧК типа M41S синтезируют посредством гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров на поверхности цилиндрических мицелл, образованных молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ). Частицы формируются по агрегативному механизму. Мицеллы ПАВ покрываются в процессе гидролиза прекурсора слоем SiO<sub>2</sub>, затем организуются в реакционной смеси в кластеры, которые коагулируют, формируя сферические частицы [17]. Длина молекул используемого ПАВ определяет размер пор (наноканалов) в синтезируемых частицах. Обычно в качестве порообразующего вещества используют цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), в результате чего получаемые СЧК обладают цилиндрическими наноканалами со средним внутренним диаметром 3 нм.

Одним из способов увеличения объема пор является увеличение их диаметра. Для этого ис-



Таблица 1. Параметры пористости синтезированных частиц

Состав смеси органосилов, мол. %	$V, \text{см}^3/\text{г}$ ( $p/p_0 \rightarrow 1$ )	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$C$	$R$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{mic}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{mic}, \text{см}^3/\text{г}$
100% ТЭОС	0.49	764 ± 10	57	0.9996	712	56	0.44	0.02
80% ТЭОС + 20% ДЭГПМС	0.67	1019 ± 10	57	0.9998	1108	473	0.62	0.17
70% ТЭОС + 30% ДЭГПМС	0.74	1178 ± 11	53	0.9997	1231	520	0.67	0.20
60% ТЭОС + 40% ДЭГПМС	0.68	1043 ± 11	49	0.9997	1135	481	0.63	0.17
60% ТЭОС + 30% ДЭГПМС + 10% МПТМОС	0.81	1420 ± 27	29	0.9992	1369	662	0.73	0.25

Примечание.  $C$  – константа уравнения БЭТ, характеризующая отношение константы адсорбционного равновесия в первом слое к константе конденсации;  $R$  – коэффициент корреляции расчетных и экспериментальных данных;  $S$ ,  $V$  и  $S_{mic}$ ,  $V_{mic}$  – удельная поверхность и объем пор всех размеров и микропор (<2 нм) соответственно.

пользуют различные органические молекулы, которые могут встраиваться внутрь мицелл порообразующего агента [18, 19], либо ПАВ с более длинной гидрофобной частью [20]. Толщина стенок наноканалов при этом почти не меняется. Такой подход позволяет увеличить объем пор, однако ведет к снижению удельной поверхности в синтезируемых СЧК.

Для увеличения внутренней поверхности частиц в реакционную смесь зачастую добавляют дополнительные порообразующие вещества для создания подсистемы микропор в кремнеземе. Так, добавление родамина 6Ж при синтезе мезопористых СЧК позволило получить микропоры, которые образовались при отжиге частиц в результате сгорания родамина, находящегося между внешними поверхностями наноканалов [21]. Добавление в реакционную смесь дополнительного кремнийсодержащего прекурсора – метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПТМОС) – также приводит к появлению микропор [22]. Молекула МПТМОС содержит негидролизующуюся метакрилоксипропил-группу (МП-), которая встраивается в стенки наноканалов кремнезема, и на месте которой после отжига образуются микропоры. Такой подход позволил реализовать двукратный рост удельной поверхности полученных частиц, но из-за малого размера микропор объем пор увеличился на 17%. При этом наблюдалось уменьшение внутреннего диаметра наноканалов  $\text{SiO}_2$  на ~0.5 нм.

Целью данного исследования являлась разработка подхода к увеличению удельной поверхности и объема пор за счет снижения толщины стенок наноканалов  $\text{SiO}_2$  и создания дополнительной подсистемы микропор в наночастицах типа M41S [18] без изменения механизма их формирования. Данный подход реализован за счет дополнительного введения двух органосилонов: диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилана (ДЭГПМС) и МПТМОС в реакционную смесь, используемую для синтеза СЧК типа M41S. В результате удалось увеличить удельную поверхность и объем пор в ча-

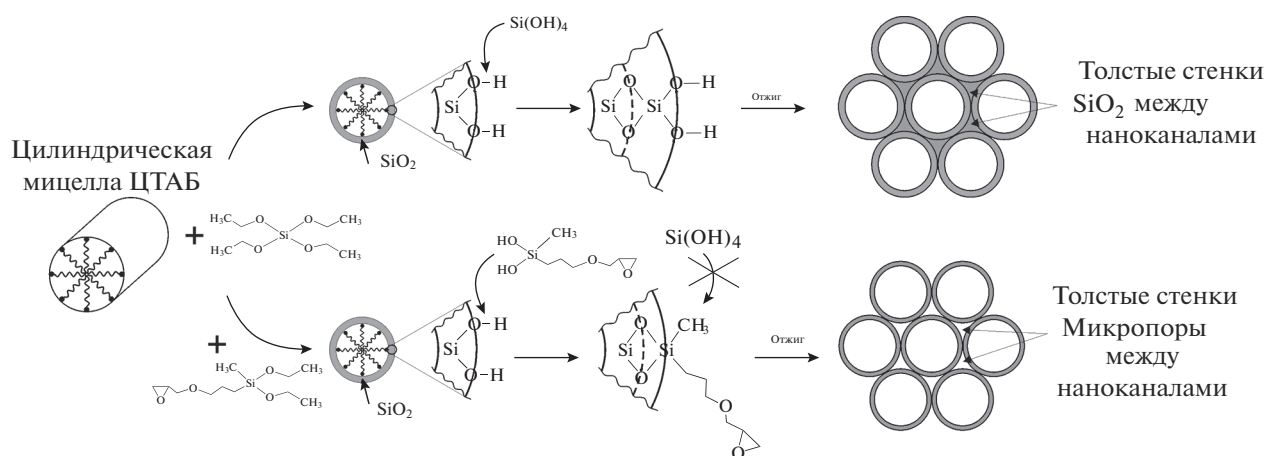
стицах с 750 до 1420  $\text{м}^2/\text{г}$  и с 0.5 до 0.8  $\text{см}^3/\text{г}$  соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реагенты: ЦТАБ  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , 99 + % (Acros); аммиак водный  $\text{NH}_3$ , 24 мас. %, ≥99.99%; этанол  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95 мас. %; деионизованную воду  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 МОм; тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 99 + % (Acros); ДЭГПМС, 97% (Aldrich); МПТМОС  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 98% (Aldrich); соляную кислоту  $\text{HCl}$ , 37 мас. %, ≥99.99.

Частицы кремнезема синтезировали путем основного гидролиза органосилонов (ТЭОС, ДЭГПМС и МПТМОС) в смеси  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ЦТАБ}$ . Мольное соотношение реагентов (ТЭОС + ДЭГПМС + МПТМОС) :  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : 230 : 0.2 соответственно, масса раствора 1 кг. В реакционной смеси до 40 мол. % ТЭОС заменялось на ДЭГПМС и МПТМОС (табл. 1). Температура реакционной смеси составляла 40°C, продолжительность синтеза – 2 ч. Для удаления органических веществ синтезированные СЧК отмывали в спиртовом растворе  $\text{HCl}$  (0.01 М), затем отжигали в потоке  $\text{O}_2$  при температуре 400°C в течение 5 ч.

Исследования пористой структуры СЧК проводили на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 К с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор  $d$ , а также их удельные поверхность (общую при  $d \geq 0.8$  нм, микропор  $d \leq 2$  нм) и объем (общий при  $d \leq 38$  нм, микропор  $d \leq 2$  нм) рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП). Также значение удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ, объем пор определяли при относительном давлении  $p/p_0 = 0.994$ . Исследования методом рентгеновской дифракции (РД) в области малых углов ( $2\theta = 1.5^\circ - 7^\circ$ ) проводи-



**Рис. 1.** Схематичное изображение процесса образования наноканалов кремнезема из мицелл ЦТАБ и ТЭОС (ТЭОС + ДЭГПМС).

лись на установке D2 Phaser, Bruker ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Гидродинамический диаметр наночастиц регистрировали методом динамического светорассеяния (ДСР) на анализаторе Malvern Zetasizer Nano ZS при температуре 25°C.

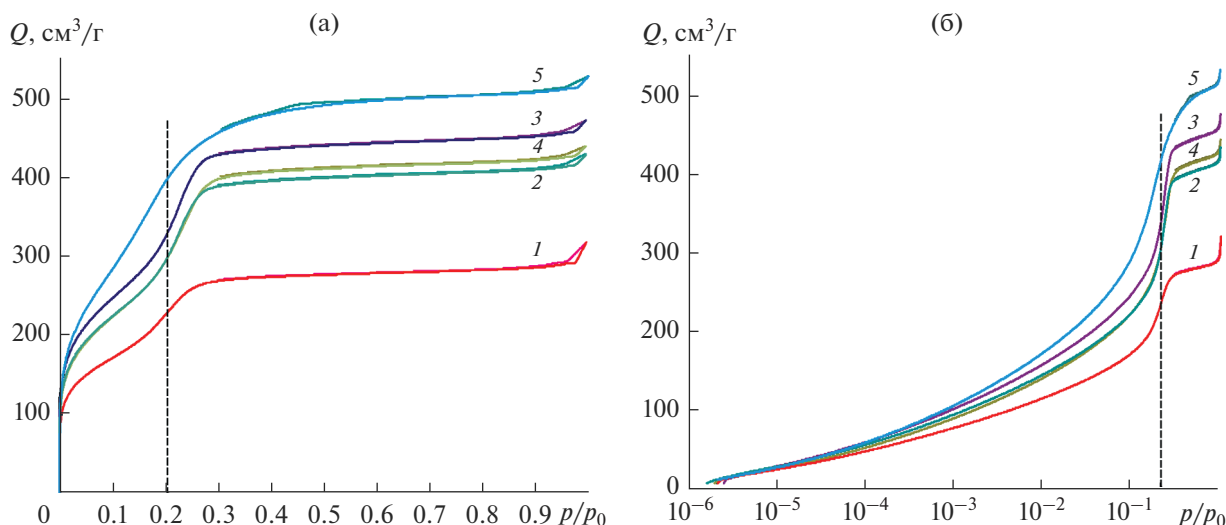
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 схематично представлен процесс формирования цилиндрических наноканалов кремнезема. В результате гидролиза ТЭОС формируемые в реакционной смеси цилиндрические мицеллы ЦТАБ покрываются слоем гидратированного  $\text{SiO}_2$  [17]. По мере гидролиза ТЭОС и образования силоксановых связей толщина слоя кремнезема растет. Затем покрытые кремнеземом мицеллы собираются в кластеры. В процессе гидролиза ТЭОС поры между внешними поверхностями наноканалов и поры между кластерами могут “зарастать”  $\text{SiO}_2$ . В результате, после удаления органических веществ в процессе отжига синтезированные частицы содержат только цилиндрические мезопоры размером 3.1 нм (см. далее), соответствующим диаметру мицелл ЦТАБ [17]. При добавлении в реакционную смесь ТЭОС + ДЭГПМС (рис. 1) формирование наноканалов, вероятно, начинается аналогичным образом. На первом этапе мицеллы ЦТАБ покрываются слоем  $\text{SiO}_2$  в процессе гидролиза ТЭОС, поскольку он, по-видимому, гидролизуется быстрее ДЭГПМС. Последний помимо двух этоксигрупп содержит глицидил-

оксипропиловую (ГП) и метиловую группы, т.е. атом кремния в молекуле ДЭГПМС связан с двумя атомами кислорода и двумя атомами углерода. Это приводит к повышенному эффективному заряду на атомах кислорода этоксигрупп, по сравнению с молекулой ТЭОС, в которой электронная плотность равномерно распределена между атомом кремния и четырьмя атомами кислорода. Смещение электронной плотности в случае ДЭГПМС обусловлено различной электроотрицательностью углерода и кислорода: 5.2 и 8.1 соответственно. Повышенный заряд на атомах кислорода, вероятно, замедляет гидролиз этоксигрупп в ДЭГПМС по сравнению с ТЭОС. Подробно механизм образования частиц  $\text{SiO}_2$  из смеси органосиланов (ТЭОС и МПТМОС) рассмотрен в работе [23].

На втором этапе по мере снижения концентрации ТЭОС в реакционной смеси мицеллы ЦТАБ с  $\text{SiO}_2$  на поверхности покрываются, вследствие гидролиза ДЭГПМС, слоем кремнезема, содержащим на внешней поверхности метиловые и ГП-группы (рис. 1). Наличие этих неполярных групп препятствует дальнейшему образованию силоксановых связей и росту слоя  $\text{SiO}_2$ , в результате чего, вероятно, толщина слоя кремнезема на поверхности мицелл ЦТАБ оказывается меньше, чем в случае, когда прекурсором является только ТЭОС. При этом наличие ГП- и метиловых групп на внешней поверхности наноканалов способствует сохранению пространства между ними при формировании кластеров, а также препятствует их “зарастанию” кремнеземом в процессе формирования частиц. Это приводит, как будет показано далее, к формированию на месте этих групп после отжига дополнительной подсистемы микропор.

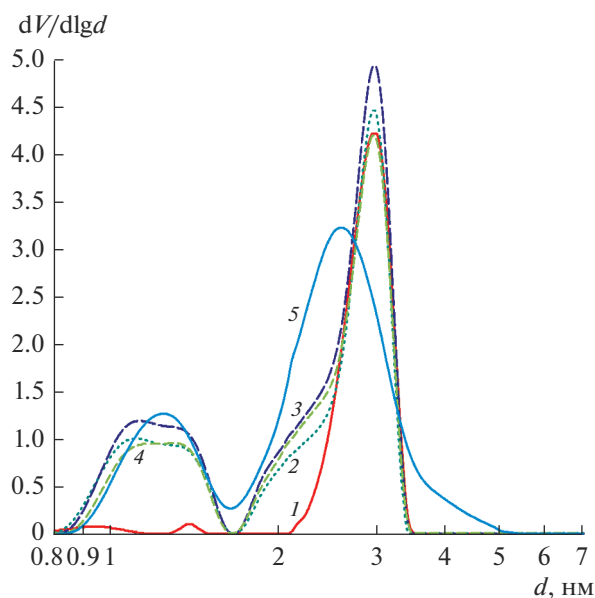
Для анализа внутренней структуры и пористости синтезированных частиц использовались ме-



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции азота при 77 К в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах на частицах кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 30 (+10% МПТМОС) (пунктирной линией обозначено относительное давление, при котором на изотермах 1–4 наблюдается перегиб, соответствующий максимуму в распределении мезопор по размерам (см. рис. 3)).

тоды адсорбционной порометрии, ПЭМ и порошковой РД в области малых углов. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К для синтезированных частиц. Все изотермы имеют ступенчатую форму (тип IV [24]), обусловленную капиллярной конденсацией азота в мезопорах. Положение точки перегиба на изотермах при увеличении количества ДЭГПМС в реакционной

смеси от 0 до 40 мол. % (кривые 1–4) не изменяется. В распределении пор частиц по размерам (рис. 3, кривые 1–4), полученном с использованием НТФП, наблюдается узкий пик с максимумом при 3.1 нм, характерный для материалов семейства M41S [18], синтезируемых с использованием мицелл ЦТАБ. Ширина данного пика на полувысоте также не изменяется и составляет 0.8 нм.



**Рис. 3.** Распределение пор по размерам в частицах кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 30 (+10% МПТМОС).

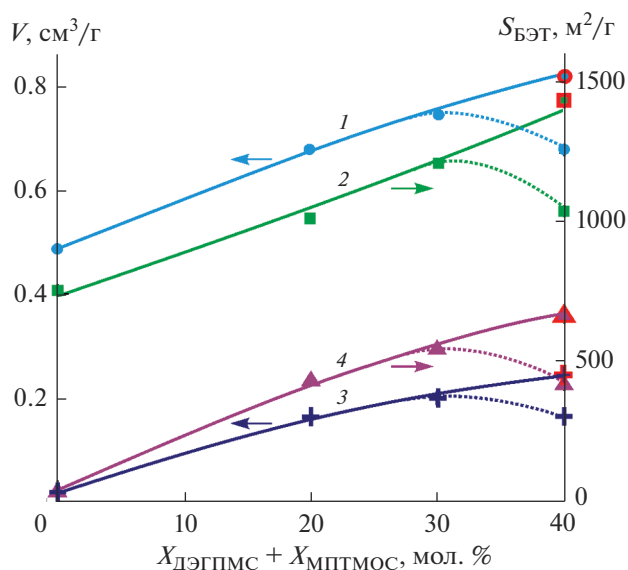
Несмотря на то что размер мезопор в данной серии частиц одинаков, видно, что количество адсорбированного одним граммом частиц газа (определяющее объем пор), полученных с добавлением ДЭГПМС, значительно больше, чем при синтезе только с добавлением ТЭОС (рис. 2). Максимальные значения удельной поверхности и объема пор достигнуты при замене 30 мол. % ТЭОС на ДЭГПМС (1180 м<sup>2</sup>/г, 0.74 см<sup>3</sup>/г), при увеличении содержания ДЭГПМС в реакционной смеси до 40 мол. % характеристики пористости частиц несколько ухудшаются (рис. 4, табл. 1). Пятидесятипроцентное увеличение удельной поверхности и объема пор достигнуто, во-первых, за счет утоньшения стенок пор (рис. 1), что приводит к увеличению количества мезопор на единицу массы SiO<sub>2</sub>, и, во-вторых, – формирования микропор внутри частиц (рис. 3). Вероятно, поры размерами 0.8–1.6 нм располагаются между внешними поверхностями наноканалов SiO<sub>2</sub> (рис. 1) и между кластерами, состоящими из наноканалов, из которых в свою очередь сформированы сферические частицы [17, 22]. По-видимому, наличие неполярных ГП- и метиловых групп на внешней поверхности наноканалов препятствует спеканию кремнезема во время отжига. Данные группы предот-

вращают образование силоксановых связей из силанольных групп из-за стерического фактора, а молекулы продуктов терморазложения органических групп, диффундируя к внешней поверхности частиц, способствуют тому, чтобы микропоры оставались открытыми [20].

Использование в качестве кремниевого прекурсора смеси 60% ТЭОС + 30% ДЭГПМС + 10% МПТМОС приводит к дальнейшему увеличению пористости частиц ( $1420 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $0.81 \text{ см}^3/\text{г}$ ), вероятно, за счет формирования дополнительной подсистемы микропор в стенках наноканалов [22]. При этом наблюдается уменьшение среднего диаметра мезопор благодаря взаимодействию между МПТМОС и мицеллами ЦТАБ [22, 25]. На изотерме адсорбции для данных частиц (рис. 2, кривая 5) “ступенька” смещается в сторону меньших относительных давлений  $p/p_0$  и становится менее выраженной, по-видимому, дисперсия размеров мезопор увеличивается (рис. 3). Отметим, что дальнейшее увеличение концентрации МПТМОС в реакционной смеси не приводит к увеличению пористости частиц. В частности, частицы, синтезированные с использованием в качестве прекурсора смеси 50% ТЭОС + 30% ДЭГПМС + 20% МПТМОС, имеют меньшую удельную поверхность ( $1350 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и объем пор ( $0.76 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Результаты ПЭМ коррелируют с данными азотной адсорбционной порометрии. Мезопоры отчетливо видны на ПЭМ-изображениях СЧК, полученных с использованием ТЭОС и ТЭОС + ДЭГПМС в качестве прекурсоров (рис. 5а, 5б). На изображении частиц, полученных с добавлением ДЭГПМС и МПТМОС (рис. 5в), также присутствуют мезопоры, но их размер меньше и они видны менее отчетливо. По-видимому, из-за наличия микропор в стенках наноканалов контраст между стенками и порами снижается [22]. Отметим, что, по данным ДСР (рис. 6), диаметры всех синтезированных частиц находятся в диапазоне 500–550 нм, среднеквадратичное отклонение диаметров не превышает 10%. Введение ДЭГПМС и МПТМОС в реакционную смесь почти не влияет на размер, форму и структуру пор образующихся частиц кремнезема, а значит, вероятно, и на механизм их формирования.

В частицах, полученных с добавлением 30 мол. % ДЭГПМС, ярко выражена однородность пор по размеру – их диаметр составляет приблизительно 3 нм (рис. 7). На левой вставке на рис. 7 представлена картина, полученная двумерным фурье-преобразованием изображения. Четкое кольцо на фурье-образе свидетельствует о наличии на ПЭМ-изображении одинаковых объектов размером  $\sim 3$  нм и об отсутствии дальнего порядка. Ширина кольца соответствует размеру области когерентного рассеяния (ОКР) около 10 нм. Действительно, на снимках наблюдаются упорядоченные фрагменты структу-

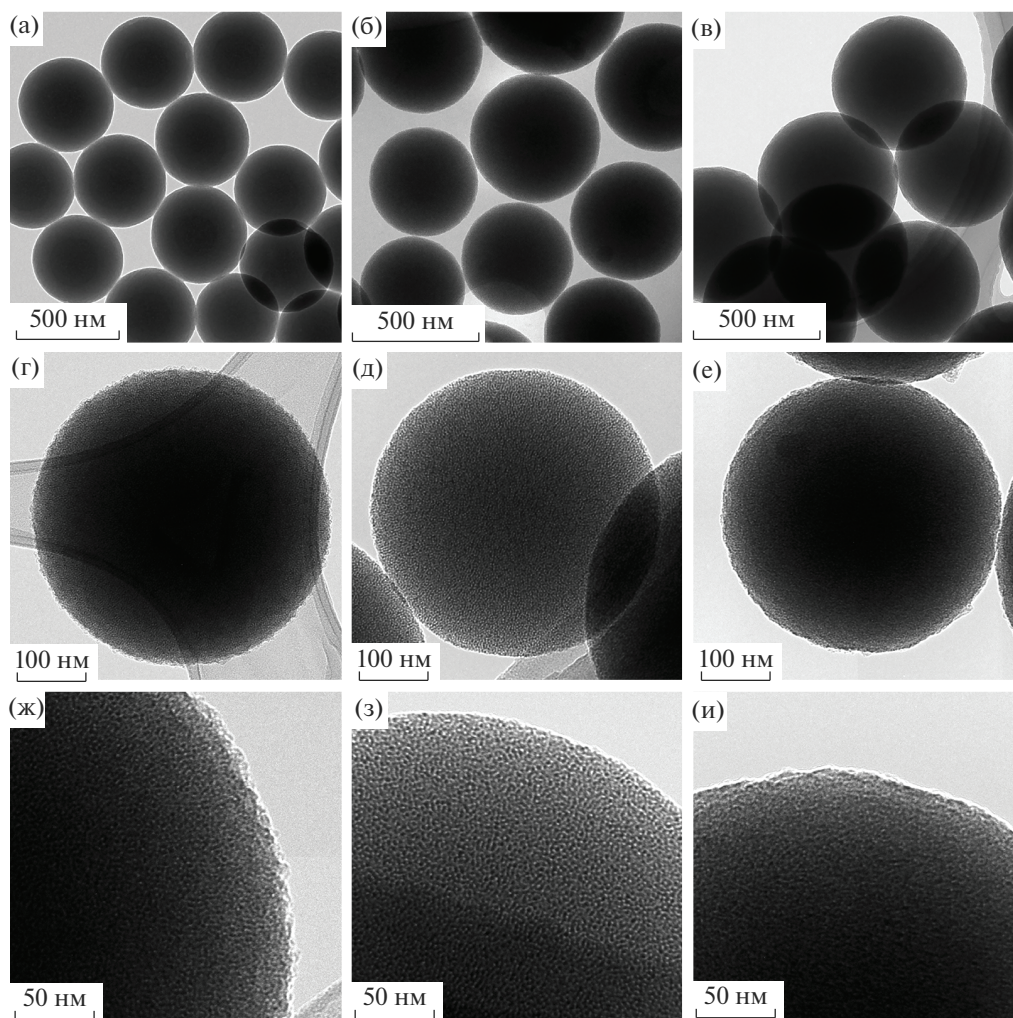


**Рис. 4.** Зависимости удельного объема пор (при  $p/p_0 = 0.994$ ) (1), поверхности (БЭТ) (2), объема (3) и поверхности микропор (НТФП) (4) синтезированных частиц кремнезема от концентрации ДЭГПМС и МПТМОС в реакционной смеси (“красные” символы соответствуют частицам, полученным с добавлением МПТМОС).

ры размером до 15 нм (рис. 7, правая вставка), которые можно ассоциировать с кластерами плотноупакованных наноканалов, из которых формируются частицы [17].

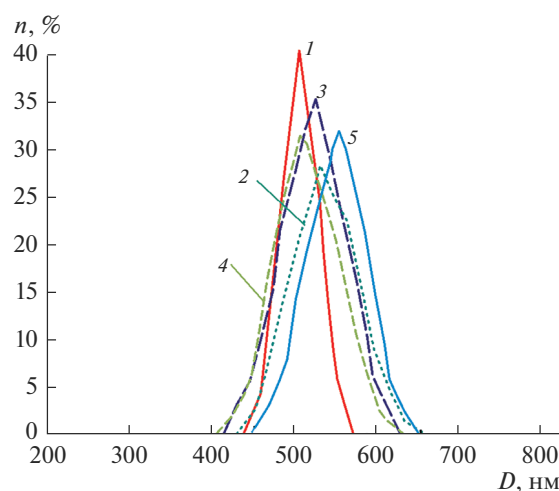
Результаты исследования частиц методом порошковой РД в области малых углов представлены на рис. 8. Дифракционные кривые имеют интенсивный пик брэгговского отражения, идентичный пику, получаемому для материалов семейства M41S [17, 18, 22]. Данный пик соответствует отражению от плоскостей (100) плотноупакованных наноканалов кремнезема. При больших углах  $\theta$  на кривых присутствует широкий максимум, который может соответствовать отражению от плоскостей (110) и (200) [18]. Поскольку в кластерах присутствует только ближняя упорядоченность наноканалов  $\text{SiO}_2$  и размеры ОКР малы (рис. 7), то отражения от плоскостей (110) маловероятны и, по-видимому, наблюдаемый широкий рефлекс является отражением второго порядка от семейства плоскостей (100). Ширины дифракционных линий для частиц, синтезированных из смеси органосиланов различного состава, близки, по-видимому, СЧК состоят из кластеров примерно одинакового размера.

Пики на дифракционной кривой частиц, синтезированных с добавлением 30 мол. % ДЭГПМС, смещены в сторону больших углов  $\theta$  (рис. 8, кривая 2) в сравнении с дифракционными пиками материала, полученного гидролизом ТЭОС (рис. 8,

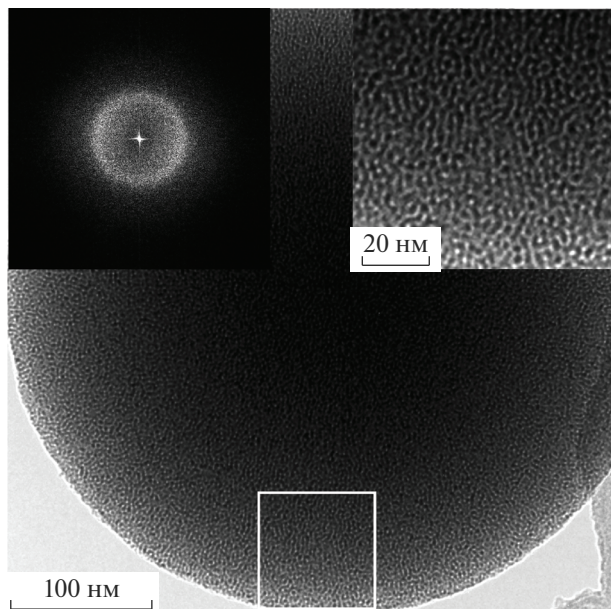


**Рис. 5.** ПЭМ-изображения частиц кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 0 (а, г, ж), 30 (б, д, з), 30 (+10% МПТМОС) (в, е, и).

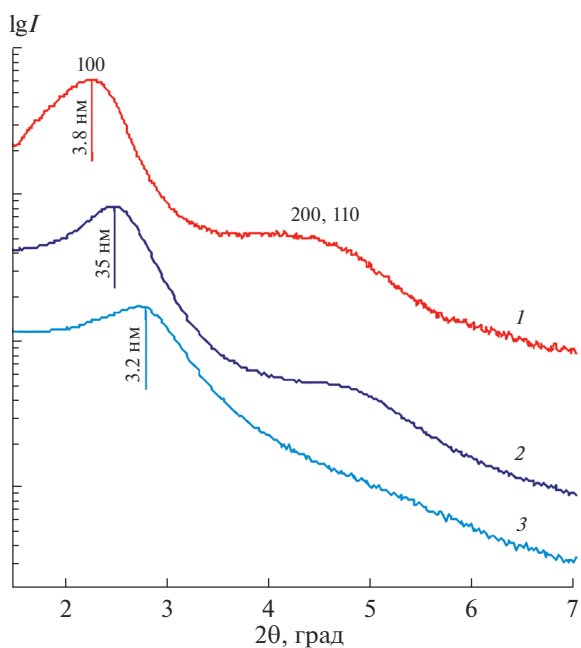
кривая 1). Из положений дифракционных максимумов определены межплоскостные расстояния ( $d_{100}$ ), из которых, в свою очередь, рассчитаны внешние диаметры наноканалов  $\text{SiO}_2$  по формуле  $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$  [18]. Внешний диаметр наноканалов  $a$  в СЧК, синтезированных с добавлением ДЭГПМС, составил 4.0 нм, тогда как для частиц, полученных с использованием только ТЭОС, он равен 4.4 нм. Поскольку внутренний диаметр этих наноканалов одинаков (3.1 нм), толщина их стенок составляет соответственно  $\sim 0.5$  и  $\sim 0.7$  нм. Геометрические расчеты для кластера, состоящего из семи плотноупакованных цилиндрических наноканалов, показывают, что при снижении толщины стенок, обусловленном добавлением ДЭГПМС, объем, занимаемый кластером, должен снизиться на  $\sim 15\%$ , а объем пор внутри кластера (за счет микропор между наноканалами) – увеличиться на  $\sim 8\%$ . При этом масса кластера уменьшится на  $\sim 31\%$ ,



**Рис. 6.** Распределение по размерам, определенное методом ДСР, для частиц кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 30 (+10% МПТМОС).



**Рис. 7.** ПЭМ-изображение частиц кремнезема, синтезированных с добавлением 30 мол. % ДЭГПМС; левая вставка – фурье-образ изображения, правая вставка – увеличенная область.



**Рис. 8.** Дифракционные кривые для частиц кремнезема, синтезированных с различным содержанием ДЭГПМС (мол. %): 1 – 0, 2 – 30, 3 – 30 (+10% МПТМОС) (обозначены индексы Миллера наблюдаемых дифракционных рефлексов и межплоскостные расстояния  $d_{100}$ ; для удобства кривые сдвинуты вдоль оси ординат).

что вкупе с изменением объема должно привести к общему увеличению удельного объема пор в частицах на 54%. Отметим, что полученные значения согласуются с экспериментальными данными

ми (табл. 1). В частицах, синтезированных с использованием смеси ТЭОС + ДЭГПМС + МПТМОС, межплоскостное расстояние  $d_{100}$ , рассчитанное исходя из положения соответствующего пика (рис. 8, кривая 3), и внешний диаметр наноканалов составили 3.2 и 3.7 нм. Учитывая, что диаметр мезопор в этих СЧК равен  $\sim 2.7$  нм, толщина стенок также составляет  $\sim 0.5$  нм. Таким образом, добавление 10 мол. % МПТМОС не влияет на толщину стенок наноканалов, в то же время увеличивая, за счет формирования дополнительной системы микропор в стенках [22], удельные поверхность и объем пор частиц до 80 и 60% (табл. 1) соответственно (по сравнению с частицами, полученными из ТЭОС).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения субмикронных сферических микро-мезопористых частиц кремнезема методом основного гидролиза смеси органосиланов (ТЭОС и ДЭГПМС) в присутствии цилиндрических мицелл ЦТАБ. Частицы содержат цилиндрические мезопоры диаметром  $3.1 \pm 0.4$  нм, характерные для частиц, получаемых гидролизом ТЭОС в смеси аналогичного состава, однако толщина стенок наноканалов при добавлении 30 мол. % ДЭГПМС в реакцию смесь снижается на 30% (с 0.7 до 0.5 нм). Уменьшение толщины стенок наноканалов  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению пористости частиц за счет увеличения количества мезопор на единицу массы  $\text{SiO}_2$ , а также за счет формирования микропор. Удельные поверхность и объем пор частиц, синтезированных с добавлением ДЭГПМС, увеличиваются на 50% и составляют  $1180 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.74 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

Предложен механизм формирования наноканалов с более тонкими стенками при добавлении ДЭГПМС в реакцию смесь за счет образования в результате его гидролиза на внешней поверхности наноканалов слоя  $\text{SiO}_2$ , покрытого неполярными группами, препятствующими дальнейшему образованию силоксановых связей и утолщению стенок. Добавление 10 мол. % МПТМОС в реакцию смесь, не влияя на толщину стенок наноканалов кремнезема, в то же время увеличивает за счет формирования дополнительной системы микропор в стенках удельные поверхность и объем пор частиц на 80 и 60% соответственно (до  $1420 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.81 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 22-23-20104 и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14.04.2022 г. № 27/2022.

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S.* Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
2. *Walcarius A., Mercier L.* Mesoporous Organosilica Adsorbents: Nanoengineered Materials for Removal of Organic and Inorganic Pollutants // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 4478–4511. <https://doi.org/10.1039/B924316J>
3. *Qiang T., Zhu R.* Bio-Templated Synthesis of Porous Silica Nano Adsorbents to Wastewater Treatment Inspired by a Circular Economy // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 819. P. 152929. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152929>
4. *Huirache-Acuña R., Nava R., Peza-Ledesma C.L., Lara-Romero J., Alonso-Núñez G., Pawelec B., Rivera-Muñoz E.M.* SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts – Review // *Materials*. 2013. V. 6. P. 4139–4167. <https://doi.org/10.3390/ma6094139>
5. *Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H.* Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications // *Nanoscale*. 2020. V. 12. P. 11333–11363. <https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
6. *Majeed S., Nawaz R., Rasheed T., Bilal M.* Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for Biocatalysis, Chapter 6 – Silica-Based Nanomaterials in Biocatalysis. N. Y.: Elsevier, 2022. P. 171–188.
7. *Muñoz-Pina S., Amorós P., El Haskouri J., Andrés A., Ros-Lis J.V.* Use of Silica Based Materials as Modulators of The Lipase Catalyzed Hydrolysis of Fats Under Simulated Duodenal Conditions // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1927. <https://doi.org/10.3390/nano10101927>
8. *Kumar A., Madden D.G., Lusi M., Chen K.-J., Daniels E.A., Curtin T., Perry 4th J.J., Zaworotko M.J.* Direct air Capture of CO<sub>2</sub> by Physisorbent Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 14372–14377. <https://doi.org/10.1002/anie.201506952>
9. *Zhao D., Wan Y., Zhou W.* Ordered Mesoporous Materials. N. Y.: Wiley, 2013. 523 p.
10. *He Q., Shi J.* MSN Anti-Cancer Nanomedicines: Chemotherapy Enhancement, Overcoming of Drug Resistance, and Metastasis Inhibition // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 391–411. <https://doi.org/10.1002/adma.201303123>
11. *Gisbert-Garzarán M., Lozano D., Matsumoto K., Komatsu A., Manzano M., Tamanoi F., Vallet-Regí M.* Designing Mesoporous Silica Nanoparticles to Overcome Biological Barriers by Incorporating Targeting and Endosomal Escape // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 9656–9666. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21507>
12. *Du X., He J.H.* Hierarchically Mesoporous Silica Nanoparticles: Extraction, Amino-Functionalization, and Their Multipurpose Potentials // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 2972–2979. <https://doi.org/10.1021/la200014w>
13. *Wu S.-H., Mou C.-Y., Lin H.-P.* Synthesis of Mesoporous Silica Nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 3862–3875. <https://doi.org/10.1039/C3CS35405A>
14. *Zhang K., Fang H., Chen Z., Taylor J.-S.A., Wooley K.L.* Shape Effects of Nanoparticles Conjugated with Cell-Penetrating Peptides (HIV Tat PTD) on CHO Cell Uptake // *Bioconjug. Chem.* 2008. V. 19. P. 1880–1887. <https://doi.org/10.1021/bc800160b>
15. *Foroozandeh P., Aziz A.A.* Insight into Cellular Uptake and Intracellular Trafficking of Nanoparticles // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. V. 13. P. 339. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2728-6>
16. *Lee Y.J., Ahn E.-Y., Park Y.* Shape-Dependent Cytotoxicity and Cellular Uptake of Gold Nanoparticles Synthesized Using Green Tea Extract // *Nanoscale Res. Lett.* 2019. V. 14. P. 129. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2967-1>
17. *Trofimova E.Yu., Kurdyukov D.A., Yakovlev S.A., Kirilenko D.A., Kukushkina Y.A., Nashchekin A.V., Sitenikova A.A., Yagovkina M.A., Golubev V.G.* Monodisperse Spherical Mesoporous Silica Particles: Fast Synthesis Procedure and Fabrication of Photonic-Crystal Films // *Nanotechnology*. 2013. V. 24. P. 155601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155601>
18. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu T.W.C., Olson D.H., Sheppard E.W.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>
19. *Jana S.K., Mochizuki A., Namba S.* Progress in Pore-Size Control of Mesoporous MCM-41 Molecular Sieve Using Surfactant Having Different Alkyl Chain Lengths and Various Organic Auxiliary Chemicals // *Catal. Surv.* 2004. V. 8. P. 1–13. <https://doi.org/10.1023/B:CATS.0000015110.85694.d9>
20. *Knežević N.Ž., Durand J.-O.* Large Pore Mesoporous Silica Nanomaterials for Application in Delivery of Biomolecules // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 2199–2209. <https://doi.org/10.1039/C4NR06114D>
21. *Трофимова Е.Ю., Грудинкин С.А., Кукушкина Ю.А., Курдюков Д.А., Медведев А.В., Яговкина М.А., Голубев В.Г.* Флуоресцентные монодисперсные сферические частицы на основе мезопористого кремнезема и родамина 6Ж // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 6. С. 1220–1227.
22. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G.*

- High-Surface Area Spherical Micro-Mesoporous Silica Particles // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 223. P. 225–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018>
23. *Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Курдюков Д.А.* Зародышеобразование штоберовских частиц кремнезема в присутствии метакрилоксипропилтриметоксисилана // *Коллоидный журн.* 2017. № 1. Т. 79. С. 38–43.  
<https://doi.org/10.7868/S0023291217010049>
24. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
25. *Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Kirilenko D.A., Tomkovich M.V., Golubev V.G.* Micro-Mesoporous Submicron Silica Particles with Pore Size Tunable in a Wide Range: Synthesis, Properties and Prospects for LED Manufacturing // *Nanotechnology.* 2021. V. 32. P. 215604.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abe66e>