СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 4, 2021

Электрические и фотоэлектрохимические свойства тонких пленок MoS_2, полученных электроосаждением

В. А. Меджидзаде, С. Ф. Джафарова, И. Касумоглы, Ш. О. Эминов, А. Ш. Алиев, А. Н. Азизова, Д. Б. Тагиев 351

Плазмодинамический синтез кубического карбида вольфрама с изменяемой стехиометрией

А. А. Сивков, А. Насырбаев, Д. С. Никитин, И. И. Шаненков, И. А. Рахматуллин 358

Взаимодействие смесей HfB_2 + SiC + Cr разного состава с углеродными и карбидокремниевыми подложками

Д. А. Банных, В. В. Лозанов, Н. И. Бакланова 364

Тепловая стабильность компактных образцов из пирофорного нанопорошка никеля после пассивации

М. И. Алымов, Б. С. Сеплярский, С. Г. Вадченко, Р. А. Кочетков, В. А. Зеленский, И. Д. Ковалев, А. С. Щукин, Н. М. Рубцов, Ф. Ф. Галиев 372

Синтез и свойства модифицированных алюмосодержащих каркасных соединений

Е. А. Власова, К. А. Валуева, Ю. С. Соломкина, Б. Л. Горберг, С. В. Макаров 379

Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием

Е. И. Копейченко, И. Я. Миттова, Н. С. Перов, А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, Ю. А. Алехина, В. Фам 388

Акустические и оптические свойства кристалла $LiBi(MoO_4)_2$

М. М. Мазур, А. А. Павлюк, А. В. Рябинин 393

Влияние потенциала смещения на подложке на кристаллическую структуру и морфологию пленок ниобата бария-стронция, выращенных методом ВЧ-катодного распыления

А. В. Павленко, С. П. Зинченко, Д. В. Стрюков, А. Г. Федоренко, А. В. Назаренко 398

Получение и исследование ниобатов-танталатов гадолиния, активированных ионами европия

Г. А. Гусев, С. М. Маслобоева, В. А. Кравец, М. А. Яговкина 404

Влияние концентрации бария на структурные свойства и электропроводность твердых растворов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25)

О. М. Федорова, Л. Б. Ведмидь, В. Б. Балакирева, В. А. Воротников, В. Ф. Балакирев 412

Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности

О. Н. Дабижа, Т. В. Дербенева, Т. В. Хамова, О. А. Шилова 419

Определение редких примесей в высокочистом германии и его оксиде атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой

Т. Я. Гусельникова, А. Р. Цыганкова 429

Сорбция из растворов катионов серебра фосфатотитановыми сорбентами

Р. И. Корнейков 437

Влияние легирования керамики $MgAl_2O_4$ оксидом хрома на характер микроповреждений при точечном ударе

Е. В. Гольева, А. А. Дунаев, А. Е. Чмель, И. П. Щербаков 442

Эволюция структурно-фазового состояния в закаленном титановом сплаве Ti–10V–2Fe–3Al при старении

А. В. Желнина, М. С. Калиенко, Н. В. Щетников, Ф. В. Водолазский 449

Стехиографический метод дифференцирующего растворения в исследовании химического состава функциональных материалов

А. А. Почтарь, В. В. Малахов 457

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 351–357

УДК 541.13.544.65

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS_2, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Меджидзаде[1, *], С. Ф. Джафарова[1], И. Касумоглы[2], Ш. О. Эминов[2], А. Ш. Алиев[1], А. Н. Азизова[1], Д. Б. Тагиев[1]

[1]*Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан*

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

**e-mail: vuska_80@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.10.2020 г.
После доработки 17.11.2020 г.
Принята к публикации 19.11.2020 г.

Методом электрохимического осаждения из водных электролитов получены тонкие пленки MoS_2 с *n*-типом проводимости и с помощью современных методов анализа (РФА, СЭМ, рамановская спектроскопия) изучены их некоторые электрические и фотоэлектрохимические свойства. Исследованы вольт-амперная характеристика и температурная зависимость электропроводности, а также рассчитаны коэффициент температурной чувствительности $B = 16376$ K, температурный коэффициент электрического сопротивления при 400 K ($\alpha = 0.182$ K^{-1}), 500 K ($\alpha = 0.095$ K^{-1}) и ширина запрещенной зоны $E_g = 1.41$ эВ. Полученные результаты показывают, что тонкие пленки MoS_2 обладают полезными фотоэлектрохимическими свойствами и могут быть использованы для преобразования солнечной энергии.

Ключевые слова: электроосаждение, электропроводность, вольт-амперная характеристика, рамановская спектроскопия, фотоэлектрохимические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X21040102

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с развитием науки и техники потребность в синтезе и исследовании новых материалов для применения в тонкопленочных солнечных батареях с каждым годом интенсивно растет [1–9]. Дихалькогениды переходных металлов – важный класс двумерных материалов – в последнее время вызывают большой исследовательский и прикладной интерес благодаря своим уникальным электронным и химическим свойствам. В частности, дисульфид молибдена (MoS_2) был тщательно изучен для потенциальных применений в гибких электронных устройствах, наноэлектронике [10–12], а также в оптоэлектронике [13–15]. Дихалькогенид молибдена MoS_2, являющийся непрямозонным полупроводником с энергетическим зазором 0.9 эВ, в объемном состоянии является слоистым полупроводником, относящимся к классу соединений переходных металлов. Плоскость переходных атомов Mo этого соединения расположена между двумя плоскостями атомов халькогена S, связанных тригонально-призматической геометрией. Объемный MoS_2 построен из ковалентно связанных слоев S–Mo–S, соединенных слабыми ван-дер-ваальсовыми связями.

Известно [16–19], что в зависимости от метода и режима получения тонкие пленки MoS_2 демонстрируют разные электрические и фотоэлектрохимические свойства. В [16] изучены фотоэлектрохимические свойства химически расслоенного MoS_2, осажденного на поверхности оксида олова, легированного фтором (SnO : F, FTO), и структуры TiO_2–MoS_2. Исследование пленок MoS_2, осажденных на FTO, показало, что фотовозбужденные электроны в MoS_2 могут быть переданы в электрод, в то время как дырки компенсируются анионами электролита, приводя к генерации фототока. Зависимость фототока от толщины пленки MoS_2 демонстрирует резкое падение эффективности с увеличением ее толщины, поэтому монослои MoS_2 производят самый высокий фототок.

В работе [17] тонкие пленки MoS_2 наносили методом электроосаждения на гибкую сетку из нержавеющей стали. Исследовано влияние отжига при температурах от 200 до 800°C в атмосфере

азота в течение 30 мин на структурные, морфологические, оптические и электрические свойства образцов. Рентгенофазовый анализ показал, что тонкая пленка MoS_2, отожженная при 700°C, с предпочтительной кристаллографической ориентацией (002) обладает наилучшим качеством. Отжиг при температуре выше 800°C приводил к значительной агломерации MoS_2. По данным спектров диффузного отражения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны тонких пленок находится в диапазоне от 1.52 до 1.56 эВ. Эти результаты показывают, что такие тонкопленочные образцы MoS_2 наиболее перспективны среди халькогенидных материалов, подходящих для фотоэлектрохимических применений [17, 18].

Как видно из вышеизложенного, при исследовании полупроводниковых и фотоэлектрохимических свойств MoS_2 разные авторы получили различные результаты.

Цель настоящей работы состояла в определении некоторых электрических и фотоэлектрохимических характеристик тонких пленок MoS_2, полученных методом электроосаждения на стеклянные пластины, покрытые прозрачными проводящими тонкими пленками оксида индия-олова $(In_2O_3)_{0.9} \cdot (SnO_2)_{0.1}$ (ITO), а также пленок, осажденных на никелевые подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ITO наносились на стеклянные подложки методом реактивного высокочастотного магнетронного напыления на установке Z-550 Leybold-Heraouz в смеси аргона с кислородом внутри камеры. Предварительно химически очищенные стекла подвергались ионной очистке в магнетронном разряде аргона в вакуумной камере. Мощность ВЧ-разряда составляла 500 Вт, время очистки – 4 мин. Затем, не нарушая вакуума, проводили магнетронное распыление мишени ITO. Мощность разряда составляла 100 Вт, время осаждения варьировалось в зависимости от требуемой толщины пленки. Выращенные пленки подвергались дополнительному термическому отжигу в течение 10 мин в атмосфере аргона при 673 K для улучшения качества.

Тонкие пленки MoS_2 получали в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостате IVIUMSTAT Electrochemical Interface из электролитов состава 1M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 0.1 M Na_2SO_3 на Ni- (площадью 2 см^2) и ITO- (~4 см^2) электродах в интервале потенциалов от –0.55 до –1.0 В. Выращенные пленки подвергались термическому отжигу в течение 10 мин в атмосфере аргона при 623, 653 и 953 K. Зависимость электропроводности от температуры измеряли в интервале 295–420 K. Для измерения температурной зависимости собственного электросопротивления тонкие пленки MoS_2 осаждали на Ni-электроды потенциостатическим и гальваностатическим методами.

Морфология, рельеф, а также элементный состав пленок MoS_2 изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Carel Zeiss Siqma, а фазовый состав – с помощью рентгенофазового анализатора D2 Phaser (Bruker, Germany). Толщину пленок MoS_2 определяли посредством микроскопа Линника марки МИИ-4. Рамановские спектры образцов получали на установке Confocal Raman microscope Nanofinder 30-NM01 при длине волны возбуждения λ = = 532 нм. После подтверждения получения химического соединения MoS_2 различными методами анализа были исследованы некоторые электрофизические и фотоэлектрохимические свойства пленок. Тип проводимости тонких пленок определялся с помощью термозонда [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы тонких пленок Mo–S, полученных электроосаждением на Ni-электроде и отожженных при разных температурах, показаны на рис. 1. Видно, что в зависимости от условий термической обработки образцов, осажденных в одинаковых условиях, образуются разные соединения. Соединение, полученное после отжига при температуре 623 K, соответствует MoS_2, в то время как в результате отжига при 653 и 923 K получены соответственно соединения Mo_3S_4 и $NiMoO_4$. Поскольку целью нашего исследования являлось изучение свойств MoS_2, два других соединения не рассматривались.

Результаты СЭМ также показывают совместное осаждение двух соединений (рис. 2).

Получение MoS_2 также подтверждается результатами рамановской спектроскопии. В MoS_2, как и во всех слоистых полупроводниках, имеются два типа колебательных мод: колебательные моды внутри слоев (внутрислойные) и межслойные моды, возникающие в результате движений слоев. Внутрислойные моды колебаний в первую очередь связаны с химическим составом слоя, однако на них может влиять количество слоев в структуре. Из-за большой массы слоев межслойные моды наблюдаются на очень низких частотах, и их положение зависит от количества слоев. Как известно, рамановский спектр в MoS_2 характеризуется наличием четырех комбинационных активных мод первого порядка [21]: 32 см$^{-1}$ (E^2_{2g}), 286 см$^{-1}$ (E_{1g}), 383 см$^{-1}$ (E^1_{2g}) и 408 см$^{-1}$ (A_{1g}). Мода

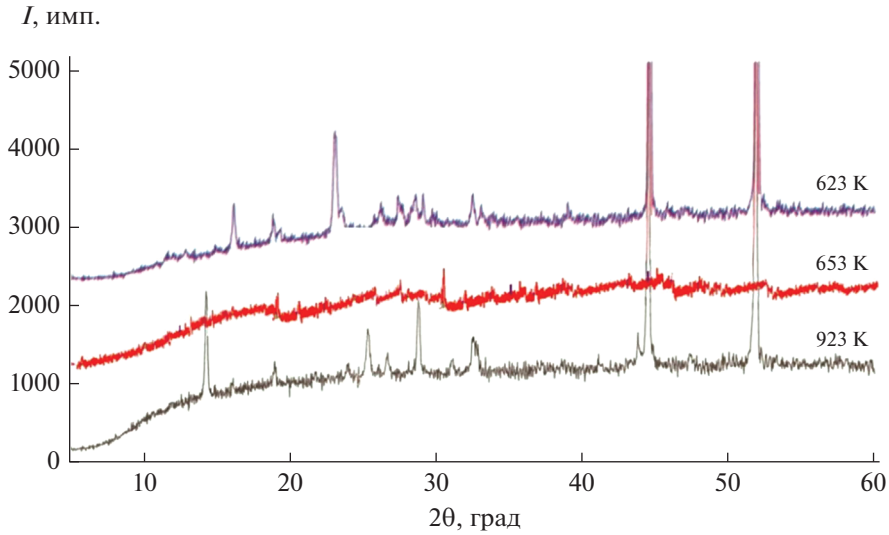


Рис. 1. Рентгенограммы образцов тонких пленок Mo–S, полученных электроосаждением: состав электролита 1 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 0.1 M Na_2SO_3, T = 338 K, E_v = 0.03 В/с.

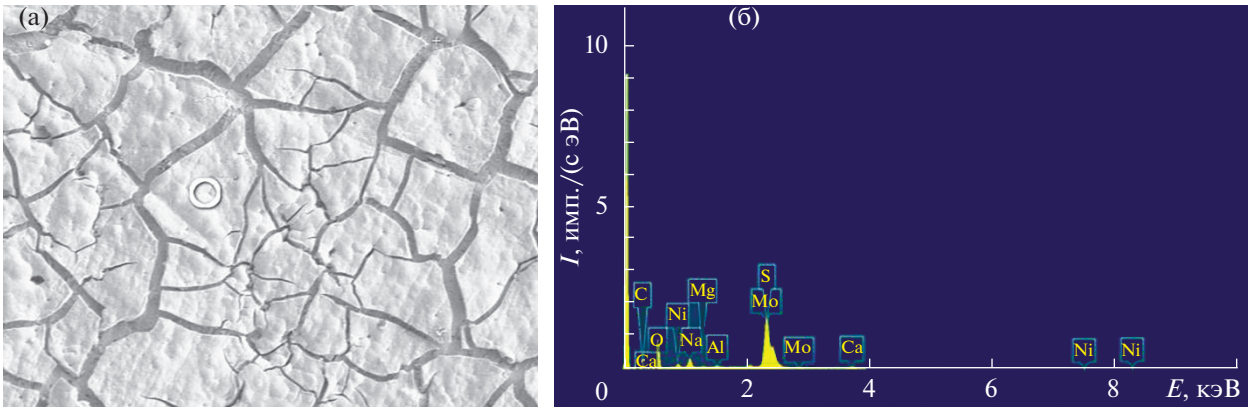


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности (а) и элементный состав (б) образца тонкой пленки Mo–S, полученной электроосаждением на Ni-электроде.

E^2_{2g} возникает из-за колебаний слоя S–Mo–S относительно соседних слоев. В эксперименте с обратным рассеянием на базисной плоскости мода E_{1g} запрещена. Плоская мода E^1_{2g} является результатом противоположной вибрации двух атомов S относительно атома Mo, в то время как мода A_{1g} связана с внеплоскостной вибрацией только атомов S в противоположных направлениях.

Из рис. 3 видно, что активный рамановский сдвиг для MoS_2 находится в интервале частот 350–450 см$^{-1}$. При этом пики, наблюдаемые при 350 и 380 см$^{-1}$, соответствуют атомам серы, колеблющимся в одном направлении, а пики при 420 см$^{-1}$ соответствуют атому молибдена.

Температурная зависимость электропроводности тонких пленок MoS_2 показана на рис. 4. Видно, что в исследованном интервале температур наблюдаются 2 прямолинейных участка с различными наклонами, что характерно для полупроводников с примесной проводимостью. Первый из них соответствует температурному интервалу 290–360 K, в пределах которого электропроводность полупроводника определяется главным образом примесной составляющей удельной электропроводности, т.е. концентрацией и подвижностью основных носителей заряда. При температурах выше 360 K при-

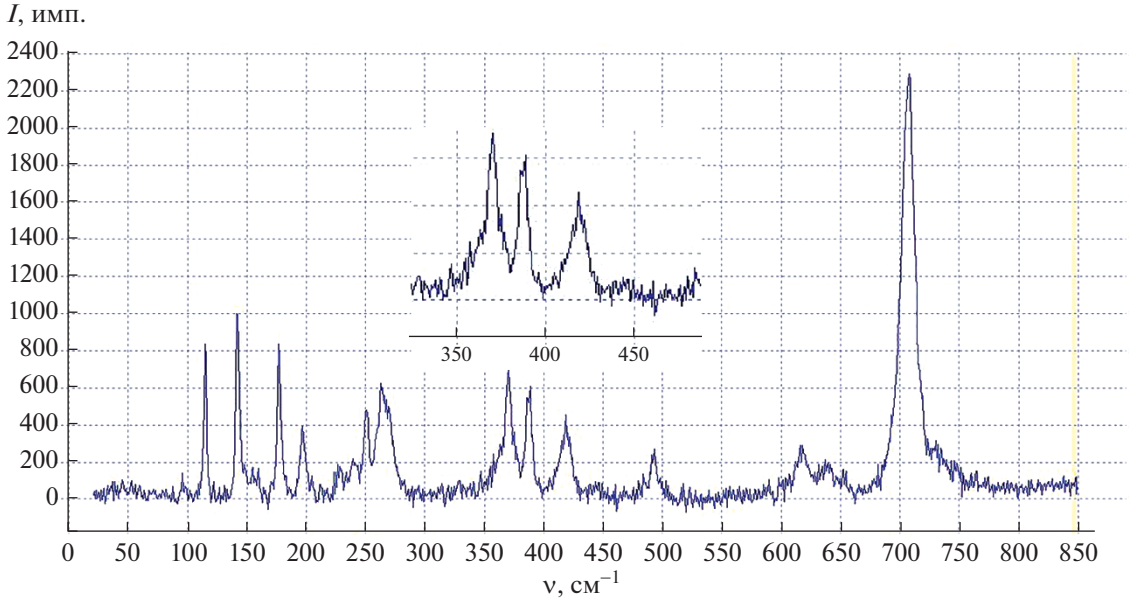


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния тонких пленок Mo–S, полученных электроосаждением на поверхности ITO и термообработанных при 623 K: состав электролита 1 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 0.1 M Na_2SO_3, T = 338 K, E_v = 0.03 В/с; на вставке область активного смещения в диапазоне 350–450 $см^{-1}$.

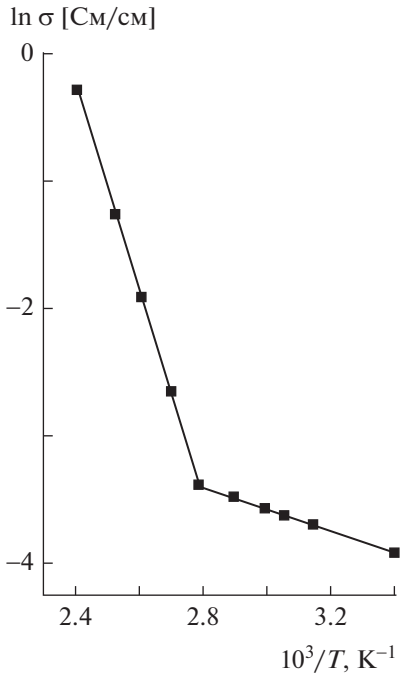


Рис. 4. Температурная зависимость собственной проводимости тонких пленок MoS_2.

Таблица 1. Параметры тонких пленок MoS_2, полученных электроосаждением из водных электролитов

$E_g^{собст}$, эВ	$E_g^{прим}$, эВ	B, K	α^{400}, K^{-1}	α^{500}, K^{-1}
1.41	0.19	16376	1.82×10^{-1}	9.5×10^{-2}

месные центры можно считать полностью ионизированными и происходит переход примесной проводимости в собственную.

На основе этой зависимости рассчитаны энергии активации примесных центров E_a = 0.03 и 0.23 эВ.

Ширина запрещенной зоны (E_g), вычисленная по температурным зависимостям электропроводности по формуле $E_g = 2k\mathrm{tg}\alpha$, для собственной проводимости равна 1.41 эВ, а для примесной – 0.19 эВ. На основе полученных значений E_g вычислен коэффициент температурной чувствительности по формуле $B = \frac{E_g}{k}$. По найденному значению B с помощью формулы $\alpha = \frac{B}{T^2}$ вычислены температурные коэффициенты электросопротивления α при разных температурах. Полученные значения E_g, B и α при 400 и 500 K приведены в табл. 1.

Вольт-амперная характеристика тонкослойного образца MoS_2 до и после термообработки при 623 K показана на рис. 5. Видно, что в отличие от массивных полупроводников ток в термообработанной пленке с ростом напряжения примерно до 0.9–1.0 В растет линейно, а затем наблюдается его постепенное насыщение. В этой области насыщения концентрации дырок и электронов равны. При малых значениях напряжения скорость генерации велика и ток с ростом напряжения растет. С дальнейшим ростом на-

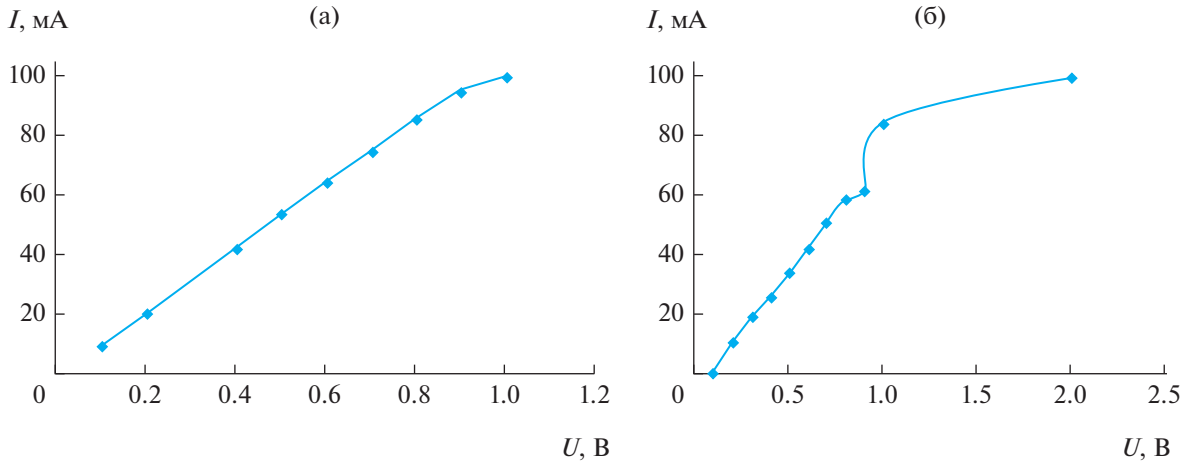


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики тонких пленок MoS_2: а – термообработанный образец, б – образец без термообработки.

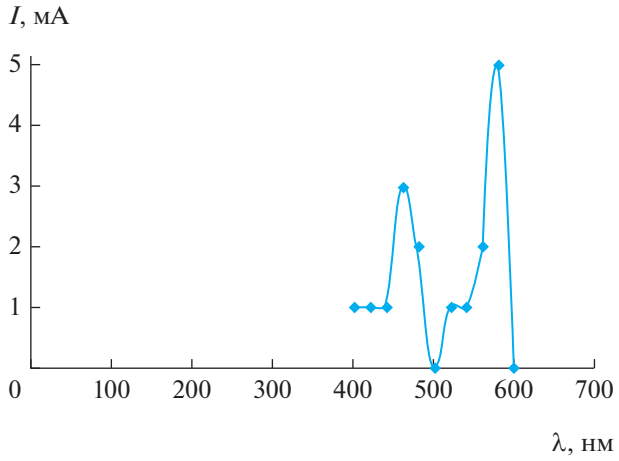


Рис. 6. Спектральная зависимость тока фотопроводимости тонкого слоя MoS_2.

пряжения (1.0–1.2 В) вновь наблюдается рост тока. По мере увеличения напряжения поток носителей заряда из объема кристалла на его поверхность растет при достижении поверхности прекращается. Поскольку поверхность находится в контакте с воздухом, скорость поверхностной рекомбинации превышает скорость генерации. С ростом напряжения скорость генерации сравнивается со скоростью рекомбинации и наблюдается насыщение тока. Поэтому зависимость тока от напряжения линейная. Следует также отметить, что наличие этой прямой линии в вольт-амперной характеристике играет ключевую роль в конструкции устройства и называется “рабочей зоной”.

На рис. 6 показана спектральная зависимость тока фотопроводимости в диапазоне длин волн 300–700 нм.

Фотоэлектрохимические свойства осажденных полупроводниковых тонких пленок MoS_2 также изучены на ITO-электродах в темноте и при освещении. Поляризационные кривые снимались в 0.5 М растворе Na_2SO_4 при потенциалах от 1.0 до –1.0 В. Сравнение рис. 7а и 7б показывает, что под воздействием света тонкий слой MoS_2 проявляет фотоэлектрохимические свойства. Это четко отражено на анодной ветви кривой в диапазоне потенциалов от –0.5 до 0.5 В. Самая высокая фотоактивность проявляется при нулевом потенциале. Это указывает на то, что тонкие пленки MoS_2 могут быть использованы в преоб-

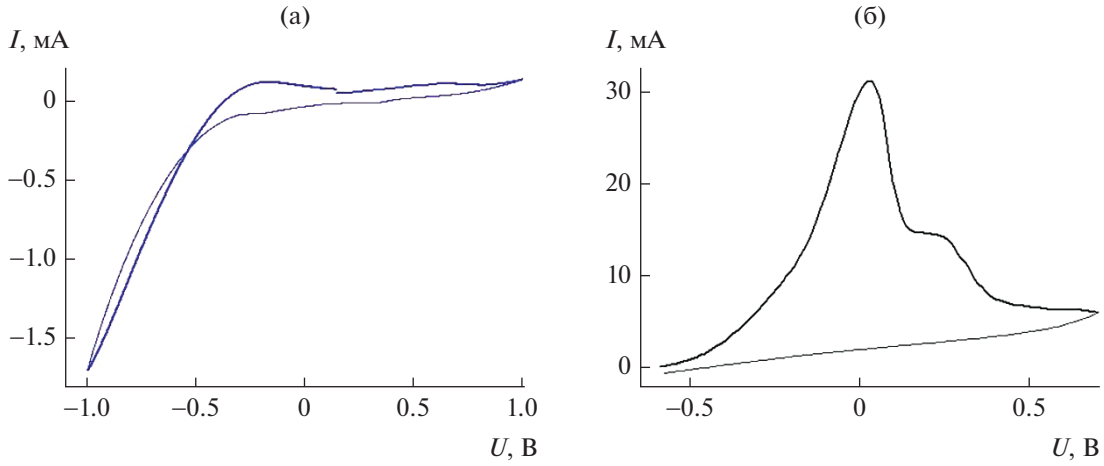


Рис. 7. Поляризационные кривые тонких пленок MoS_2 на ITO, снятые в темноте (а) и при освещении (б).

разовании солнечной энергии, в фотоэлементах, фототранзисторах и других устройствах. Увеличение тока в направлении анода указывает на то, что осажденные тонкие пленки MoS_2 имеют *n*-тип проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены электрические и фотоэлектрохимические свойства тонких полупроводниковых пленок MoS_2, осажденных из водных электролитов. Получение стехиометрических тонких пленок толщиной 4–6 мкм подтверждено методами СЭМ, РФА и рамановской спектроскопии. Установлено, что полученные пленки имеют *n*-тип проводимости.

Измерены вольт-амперная характеристика, температурная зависимость электропроводности тонких слоев и рассчитаны коэффициент температурной чувствительности *B*, температурный коэффициент электропроводности α, ширина запрещенной зоны E_g. При освещении и в темноте сняты поляризационные кривые и изучены фотоэлектрохимические свойства пленок MoS_2.

Результаты показывают, что тонкие пленки MoS_2 фотоэлектрохимически активны и могут быть использованы в преобразовании солнечной энергии, в фотоэлементах, транзисторах и других устройствах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Азербайджана в рамках научно-исследовательских программ по приоритетным направлениям в 2019–2020 годах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shin S.Y., Cheong B., Choi Y.G.* Local Structural Environments of Ge Doped in Eutectic Sb–Te Film Before and After Crystallization // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 117. P. 81–85. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.02.021
2. *Aliyev A.Sh., Elrouby M., Cafarova S.F.* Electrochemical Synthesis of Molybdenum Sulfide Semiconductor // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2015. V. 32. P. 31–39. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.006
3. *Munshi A.H., Sasidharan N., Pinkayan S., Barth K.L., Sampath W.S., Ongsakul W.* Thin–Film CdTe Photovoltaics–the Technology for Utility Scale Sustainable Energy Generation // J. Sol. Energy. 2018. V. 173. P. 511–516. https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.090
4. *Aliyev A.Sh., Majidzade V.A., Soltanova N.Sh., Tagiyev D.B., Fateev V.N.* Some Features of Electrochemically Deposited CdS Nanowires // Chem. Problems. 2018. V. 16. № 2. P. 178–185. https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-178-185
5. *Chen C., Bobela D.C., Yang Y., Lu Sh., Zeng K., Ge C., Yang B., Gao L., Zhao Y., Beard M.C., Tang J.* Characterization of Basic Physical Properties of Sb_2Se_3 and its Relevance for Photovoltaics // Front. Optoelectron. 2017. V. 10. № 1. P. 18–30. https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z
6. *Majidzade V.A.* The Effect of Various Factors on the Composition of Electrolytic Thin Films Sb-Se // Chem. Prob. 2018. V. 16. № 3. P. 331–336. https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-3-331-336
7. *Henríquez R., Vasquez C., Briones N., Muñoz E., Leyton P., Dalchiele E.A.* Single Phase FeS_2 (Pyrite) Thin Films Prepared by Combined Electrodeposition and Hydrothermal Low Temperature Techniques // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 4966–4978. https://doi.org/10.20964/2016.06.17
8. *Fateev V.N., Alexeeva O.K., Korobtsev S.V., Seregina E.A., Fateeva T.V., Grigoriev A.S., Aliyev A.Sh.* Problems of Accumulation and Storage of Hydrogen // Chem. Probl. 2018. V. 16. № 4. P. 453–483. https://doi.org/0.32737/2221-8688-2018-4-453-483

9. *Kulova T.L., Nikolaev I.I., Fateev V.N., Aliyev A.Sh.* Modern Electrochemical Systems of Energy Accumulation // Chem. Probl. 2018. V. 16. № 1. P. 9–34. https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-1-9-34
10. *Kim S., Konar A., Hwang W.S., Lee J.H., Lee J., Yang J., Jung C., Kim H., Yoo J.B., Choi J.Y., Jin Y.W., Lee S.Y., Jena D., Choi W., Kim K.* High-Mobility and Low-Power Thin-Film Transistors Based on Multilayer MoS_2 Crystals // Nat. Commun. 2012. № 3. 1011. https://doi.org/10.1038/ncomms2018
11. *Choi W., Cho M.Y., Konar A., Lee J.H., Cha G.-B., Hong S.C., Kim S., Kim J., Jena D., Joo J., Kim S.* High-Detectivity Multilayer MoS_2 Phototransistors with Spectral Response from Ultraviolet to Infrared // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 5832–5836. https://doi.org/10.1002/adma.201201909
12. *Radisavljevic B., Whitwick M.B., Kis A.* Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS_2 // ACS Nano. 2011. № 5. P. 9934–9938. https://doi.org/10.1021/nn203715c
13. *Wang H., Yu L., Lee Y.-H., Shi Y., Hsu A., Chin M.L., Li L.-J., Dubey M., Kong J., Palacios T.* Integrated Circuits Based on Bilayer MoS_2 Transistors // Nano Lett. 2012. № 12. P. 4674–4680. https://doi.org/10.1021/nl302015v
14. *Yin Z.Y., Li H., Jiang L., Shi Y.M., Sun Y.H., Lu G., Zhang Q., Chen X.D., Zhang H.* Single-Layer MoS_2 Phototransistors // ACS Nano. 2012. № 6. P. 74–80.
15. *Lee H.S., Min S.W., Chang Y.G., Park M.K., Nam T., Kim H., Kim J.H., Ryu S., Im S.* MoS_2 Nanosheet Phototransistors with Thickness-Modulated Optical Energy Gap // Nano Lett. 2012. № 12. P. 3695–3700. https://doi.org/10.1021/nl301485q
16. *King L.A., Zhao W., Chhowalla M., Riley D.J., Eda G.* Photoelectrochemical Properties of Chemically Exfoliated MoS_2 // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 31. № 1. P. 8935–8941. https://doi.org/10.1039/c3ta11633f
17. *Lamouchi A., Assaker I.B., Chtourou R.* Effect of Annealing Temperature on the Structural, Optical, and Electrical Properties of MoS_2 Electrodeposited onto Stainless Steel Mesh// J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 8. P. 4635–4646. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0707-9
18. *Anand T.S.* Synthesis and Characterization of MoS_2 Films for Photoelectrochemical Cells // Sains Malays. 2009. V. 38. № 1. P. 85–89.
19. *Lee S.K., Chu D., Song D.Y., Pak S.W., Kim E.K.* Electrical and Photovoltaic Properties of Residue-Free MoS_2 Thin Films by Liquid Exfoliation Method // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 19. 195703. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6740
20. *Гаркуша Ж.М.* Основы физики полупроводников. М.: Высш. школа, 1982. 243 с.
21. *Li H., Zhang Q., Ray Yap C.C., Tay B.K., Edwin T.H.T., Olivier A., Baillargeat D.* From Bulk to Monolayer MoS_2: Evolution of Raman Scattering // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1385–1390. https://doi.org/10.1002/adfm.201102111

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 358–363

УДК 544.022.4661.665

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С ИЗМЕНЯЕМОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

© 2021 г. А. А. Сивков[1, 2], А. Насырбаев[2], Д. С. Никитин[2, *], И. И. Шаненков[1, 2], И. А. Рахматуллин[2]

[1]*Цзилиньский университет, Nanhu Road, 5372, Чанчунь, 130012 Китай*

[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия*

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

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.
После доработки 20.11.2020 г.
Принята к публикации 24.11.2020 г.

Приводятся результаты плазмодинамического синтеза нанокристаллического кубического карбида вольфрама. С использованием коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами был реализован экспериментальный процесс, позволяющий получать до 95% кристаллической фазы WC_{1-x}. Показана возможность управления параметром $1 - x$ (стехиометрическим соотношением) в данном соединении за счет изменения энергетики процесса и состава смеси исходных реагентов. Установлено, что изменение выделившейся энергии от 8 до 23 кДж и атомного соотношения исходных реагентов $\nu(C)/\nu(W)$ от 0.6 до 2.5 позволяет управлять составом кубического карбида вольфрама в диапазоне от $WC_{0.64}$ до $WC_{0.78}$.

Ключевые слова: кубический карбид вольфрама, плазмодинамический синтез, стехиометрия, нестехиометрические соединения, рентгеновская дифрактометрия

DOI: 10.31857/S0002337X2104014X

ВВЕДЕНИЕ

Сложным химическим соединениям свойственно возникновение нестехиометрии, когда химический состав не соответствует концентрации узлов кристаллических подрешеток. При этом нестехиометрические соединения могут иметь вполне устойчивую кристаллическую структуру, несмотря на недостаток или избыток каких-либо компонентов. Примером такого соединения является кубический карбид вольфрама WC_{1-x}, отличающийся “плавающей” стехиометрией.

Явления нестехиометрии в веществах всегда сопровождаются нарушением периодичности кристаллической решетки и возникновением дефектов, что напрямую влияет на важнейшие физические свойства материалов, в том числе электрофизические, оптические, магнитные, механические и др., и позволяет использовать нестехиометрические дефектные кристаллы в различных областях науки и техники. Указанные утверждения справедливы и для кубической фазы WC_{1-x}: общепринято, что ее свойства, в том числе каталитические, и параметры элементарной ячейки зависят от отношения C : W, т.е. от стехиометрии соединения [1, 2]. Изначально предполагалось, что система W–C аналогична более изученной системе Mo–C, поэтому обнаруженную в последней системе нестехиометрическую кубическую фазу β-MoC_{1-x} с узкой областью гомогенности (Mo_3C_2, или $MoC_{0.67}$) отождествляли с кубическим карбидом вольфрама WC_{1-x} ($WC_{0.67}$) [3]. Позднее удалось показать, что область гомогенности WC_{1-x} значительно шире: от $WC_{0.58}$ вплоть до достижения стехиометрического состава $WC_{1.0}$.

Таким образом, кубический карбид вольфрама WC_{1-x} имеет значительную область гомогенности, т.е. концентрационную область существования [4]. Существенная область гомогенности обуславливает принципиальную возможность управления стехиометрическим соотношением элементов в составе соединения, что, однако, до сих пор не было убедительно продемонстрировано.

Для синтеза WC_{1-x} обычно используют электроразрядные, электровзрывные и плазменные установки [5–7]. Ранее была показана высокая эффективность метода прямого плазмодинамического метода для синтеза нанодисперсного кубического карбида вольфрама [8].

Цель настоящей работы – показать, что посредством реализации метода прямого плазмодинамического синтеза можно управлять значением $1 - x$ в кубическом карбиде вольфрама WC_{1-x} за счет изменения энергетических параметров

процесса и варьирования массового соотношения исходных реагентов $m(C)/m(W)$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет стехиометрического соотношения $\nu(C)/\nu(W)$ в составе продукта возможен на основе нескольких известных эмпирических зависимостей, которые показывают взаимосвязь между величиной $1 - x$ и параметром кубической элементарной ячейки a, который определяется по положению основного максимума на дифрактограмме и межплоскостному расстоянию d в соответствии с выражением для кубической структуры

$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)d_{hkl}^2}.$$

Для каждого рефлекса (hkl) и соответствующего межплоскостного расстояния d_{hkl} определялось значение параметра элементарной решетки a_{hkl}. По совокупности пяти рефлексов (111, 200, 220, 311, 222) кубической фазы WC_{1-x} определялось среднее значение параметра элементарной решетки a, которое затем использовалось в $1 - x$. Впервые эмпирическую зависимость $1 - x = f(a)$ получили А.С. Курлов и А.И. Гусев на основе анализа литературных данных и их аппроксимации [9]. Данная зависимость была использована для расчета значения $1 - x$ в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возможность управления составом кубического карбида вольфрама исследовалась с использованием метода прямого плазмодинамического синтеза, основные принципы которого подробно описаны в работе [8]. Принципиально система плазмодинамического синтеза состоит из трех основных элементов: емкостного накопителя энергии с возможностью управления зарядными параметрами; коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами; рабочей камеры-реактора, заполненной аргоном при нормальных условиях, в которой непосредственно происходит процесс синтеза. Возможность изменения накопленной энергии W_C (от 18.8 до 37.8 кДж) позволила варьировать значение выделившейся в процессе синтеза энергии W (от ~8 до ~23 кДж). Регистрация энергетических параметров ($U(\tau)$, $I(\tau)$) осуществлялась с использованием осциллографов Tektronix TDS2012, к которым подключались выводы от омического делителя напряжения и трансформатора Роговского соответственно. Кривые затухания скорости плазменного потока ($v(\tau)$) определялись на основе данных фоторегистрации (высокоскоростная камера Photron FastCAM 2.1).

В качестве исходных реагентов синтеза использовались технический углерод C (K-354, аморфный порошок) и вольфрам W (Plasma-Therm, чистота >99.7%, средний размер ~75 нм). Смесь исходных реагентов закладывалась в канал формирования плазменной структуры, располагающийся между графитовыми электродами магнитоплазменного ускорителя. Изменение массового соотношения $m(C)/m(W)$ в диапазоне от ~0.04 до ~0.16 при одинаковом уровне выделившейся энергии (~23 кДж) позволило осуществлять управление стехиометрическим соотношением в соединении WC_{1-x}.

Синтезированный материал исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α-излучение). Для расчета стехиометрического соотношения проводили прецизионную съемку в диапазоне углов $2\theta = 30°–50°$ со скоростью 0.2 град/мин. С использованием данных рентгеновской дифрактометрии считали параметр элементарной решетки a и величину $1 - x$ (см. выше). Микроструктуру синтезированных дисперсных материалов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Phillips CM12).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших параметров плазмодинамического синтеза является величина выделившейся энергии W, которая определяет величину скорости плазменного потока $v(\tau)$, а также давление и температуру в головном скачке уплотнения плазменной структуры. В углеродных системах, включая W–C и смежные системы Si–C и B–C, было показано влияние W на фазовый и гранулометрический составы продукта плазмодинамического синтеза [10, 11]. Однако выделившаяся энергия в силу влияния на динамику процесса оказывается одним из основных факторов, от которого зависит состав соединения WC_{1-x} в процессе осуществления синтеза. Кроме того, известно, что энергия воздействия наряду с мощностью являются известными факторами, управляющими соотношением элементов в нестехиометрических соединениях, в том числе карбидных [12, 13].

На рис. 1а приведены временны́е зависимости мощности разряда P и выделившейся энергии W при различной зарядной энергии накопителя W_C и массовом соотношении исходных реагентов $m(C)/m(W) = 0.065$. Выделившаяся энергия влияла на скорость плазменной струи, истекающей из графитового ускорительного канала (рис. 1б). Увеличение скорости плазменного потока вызывает повышение лобового сопротивления среды при взаимодействии с аргоновой атмосферой камеры-реактора и рост давления и температуры в головном скачке уплотнения. Изменение динамики неравновесного плазменного процесса объ-

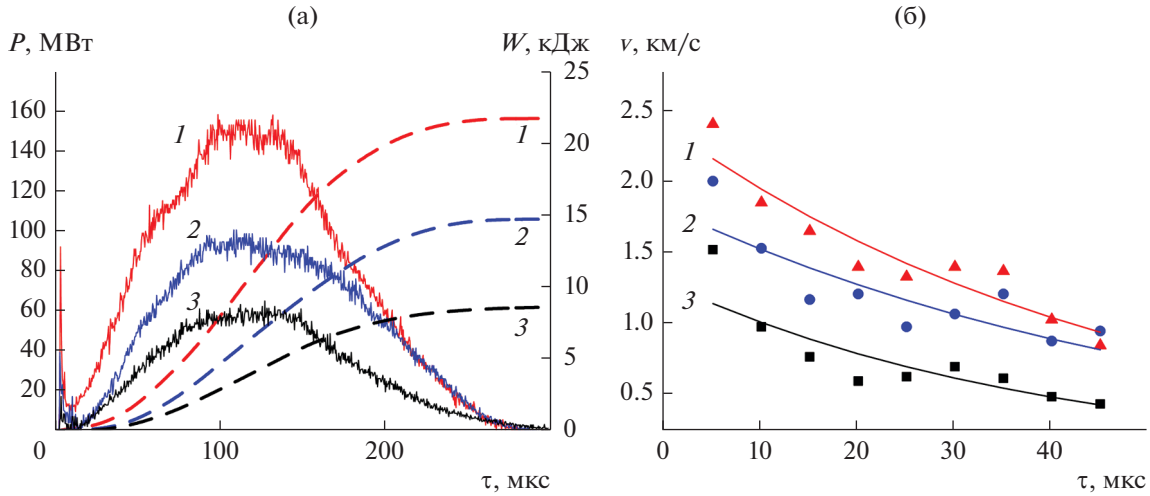


Рис. 1. Временны́е зависимости мощности разряда P и выделившейся энергии W (а); соответствующие кривые затухания скорости плазменного потока v после вылета из ускорительного канала (б): W_C = 36.8 (*1*), 27.0 (*2*), 18.8 кДж/моль (*3*).

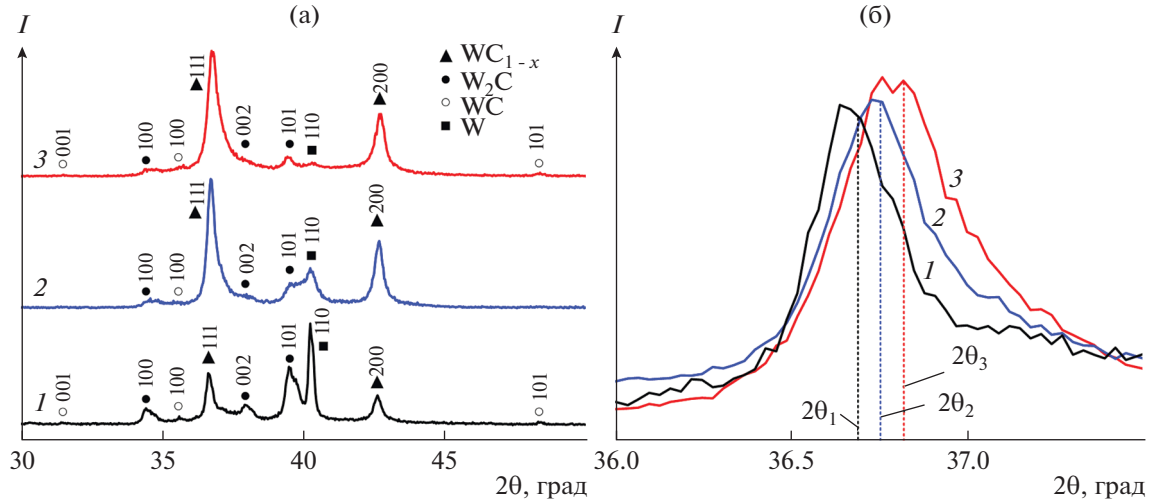


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разной величине зарядной энергии накопителя W_C (а); дифрактограммы в области главного максимума WC_{1-x}(111) (б): W_C = 18.8 (*1*), 27.0 (*2*), 36.8 кДж/моль (*3*).

ясняет возможность изменения состава соединения WC_{1-x}.

Рентгеновские дифрактограммы продуктов, синтезированных при разных значениях зарядной энергии накопителя, представлены на рис. 2а. При использовании W_C = 36.8 кДж удалось получить наиболее чистый продукт, включающий ~95% фазы кубического WC_{1-x}. Понижение уровней зарядной и выделившейся энергий приводит к загрязнению продукта синтеза гексагональными модификациями карбида вольфрама WC и W_2C, а также вольфрамом W. Это объясняется снижением скорости плазменного потока, температуры в головном скачке уплотнения и, как следствие, скорости кристаллизации, которая является наиболее важным фактором, определяющим возможность формирования метастабильной модификации WC_{1-x} (более 10^8 К/с) [14].

Данные рентгенофазового анализа (**РФА**) в диапазоне 2θ = 36°–38° (рис. 2б) позволили установить факт постепенного смещения расчетных рентгеновских максимумов на примере WC_{1-x} (111), что свидетельствует об изменении параметра элементарной ячейки a синтезированного соединения.

С использованием методики оценки стехиометрического состава соединения WC_{1-x} на основе данных РФА была определена зависимость значения параметра $1 - x$ от величины выделившейся в процессе синтеза энергии W (рис. 3). Установлено, что с ростом энергии до 23 кДж наблюдается суще-

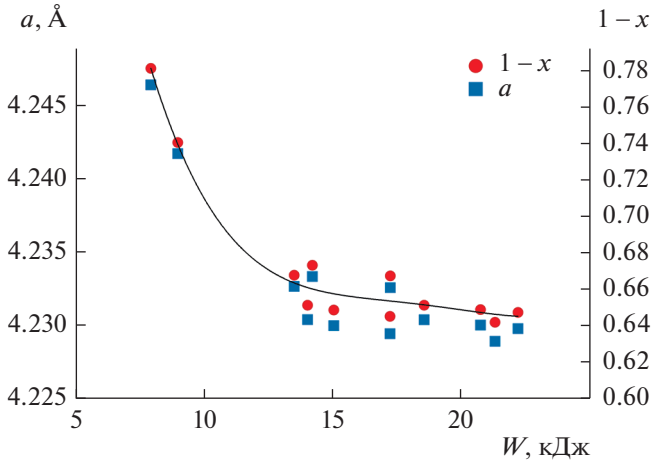


Рис. 3. Зависимости параметра элементарной ячейки *a* и параметра 1 – *x* от величины выделившейся энергии *W*.

ственное снижение параметра 1 – *x* до значения ~0.64, что указывает на повышение степени модифицирования синтезированного материала. Причина такого влияния состоит в том, что величина выделившейся энергии является ключевым фактором формирования и закалки частиц синтезируемого материала, вследствие чего создание более динамичных условий синтеза приводит к получению более модифицированной структуры. При уменьшении выделившейся энергии до 8 кДж наблюдается формирование кубического карбида вольфрама $WC_{0.78}$, т.е. происходит смещение стехиометрического соотношения в сторону образования более стабильного соединения $WC_{1.0}$, поскольку кубический WC_{1-x} является структурной модификацией высшего гексагонального карбида вольфрама WC [4].

Другим фактором, который, очевидно, должен влиять на стехиометрию соединения WC_{1-x}, является изменение массового соотношения исходных реагентов $m(C)/m(W)$ на этапе их закладки. Соотношение $m(C)/m(W)$ изменяли в диапазоне от ~0.04 до ~0.16, что дало возможность оценить влияние вклада каждого химического элемента при его недостатке или избытке в протекающей плазмохимической реакции формирования фазы WC_{1-x}. В дальнейшем вместо $m(C)/m(W)$ используется атомное соотношение исходных реагентов $\nu(C)/\nu(W)$ для удобства интерпретации результатов в соответствии с известной фазовой диаграммой [9].

На рис. 4а приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разном соотношении $\nu(C)/\nu(W)$. Наблюдаемые тенденции в изменении фазового состава при варьировании $\nu(C)/\nu(W)$ объясняются особенностями фазовой диаграммы. Присутствие в зоне химической реакции излишнего углерода ведет к образованию высшего гексагонального карбида вольфрама WC, а также различных форм графита. На рис. 5а приведен микроснимок продукта, полученного при избытке углерода. Продукт представляет собой совокупность типичных монокристаллических частиц кубического WC_{1-x} в кристаллических графитовых оболочках, расположенных в аморфной графитоподобной матрице, образование которой связано с избытком исходного углерода.

Судя по результатам РФА, рост содержания исходного вольфрама ведет к образованию низшего гексагонального карбида вольфрама W_2C. При этом продукт ожидаемо характеризуется отсутствием уг-

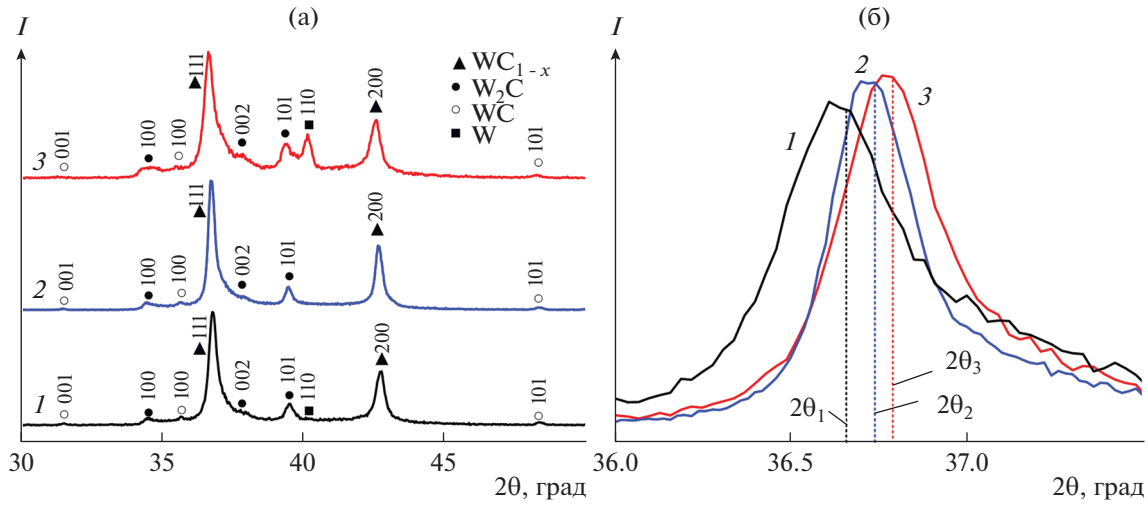


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при разном соотношении прекурсоров (а); дифрактограммы в области главного максимума WC_{1-x}(111) (б): $\nu(C)/\nu(W) = 0.75$ (*1*), 1.50 (*2*), 2.50 (*3*).

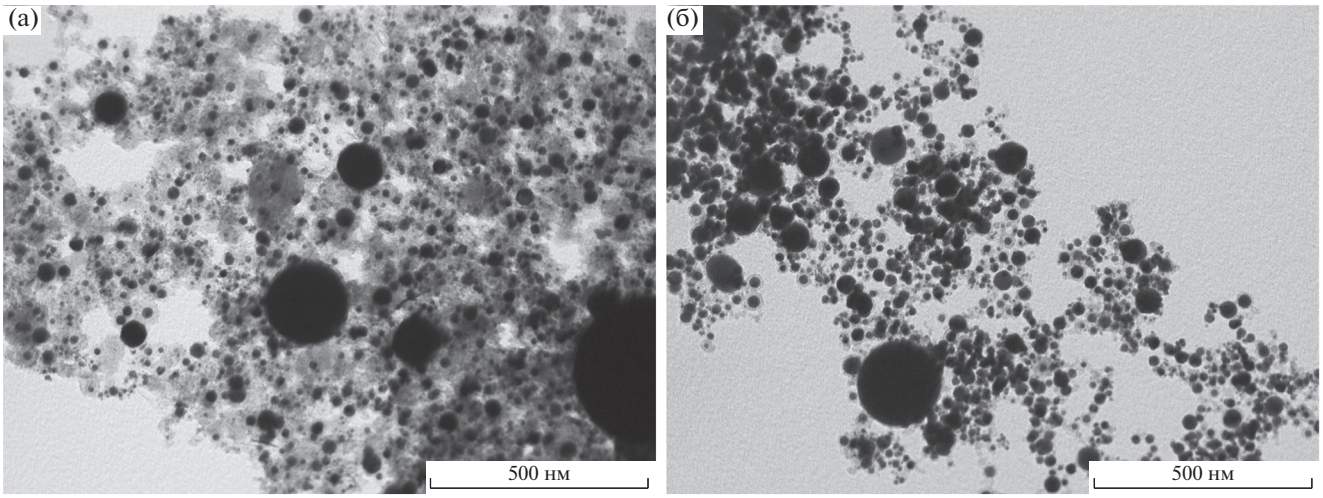


Рис. 5. Результаты просвечивающей электронной микроскопии для продуктов, синтезированных при ν(C)/ν(W) = = 2.50 (а) и 0.75 (б).

леродной матрицы и преимущественно состоит из ограненных нанокристаллических частиц WC_{1-x} и W_2C (рис. 5б). Для получения относительно чистого кубического карбида вольфрама с минимальным содержанием гексагональных фаз в условиях плазмодинамического синтеза следует придерживаться использования соотношения ν(C)/ν(W), близкого к 1.

Проведенный в области 2θ = 36°–38° анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 4б) показал смещение расчетных рентгеновских максимумов WC_{1-x} (111), что связано с изменением параметра элементарной ячейки *a* синтезируемого кубического карбида вольфрама. На рис. 6 приведена зависимость величины параметра элементарной решетки *a* и параметра $1-x$ от атомного соотношения исходных реагентов ν(C)/ν(W). При увеличении содержания закладываемого в канал формирования плазменной структуры технического углерода до соотношения ν(C)/ν(W) = 2.5 наблюдается ожидаемое повышение параметра $1-x$, что объясняется увеличением свободного углерода в зоне химической реакции и формированием кубического карбида вольфрама с большей концентрацией атомов углерода ν(C)/ν(W). При повышенной концентрации вольфрама ν(C)/ν(W) = 0.75 в исходном материале обеспечивается избыток вольфрама в зоне химической реакции и осуществляется плазмодинамический синтез WC_{1-x} с $1-x \approx 0.66$.

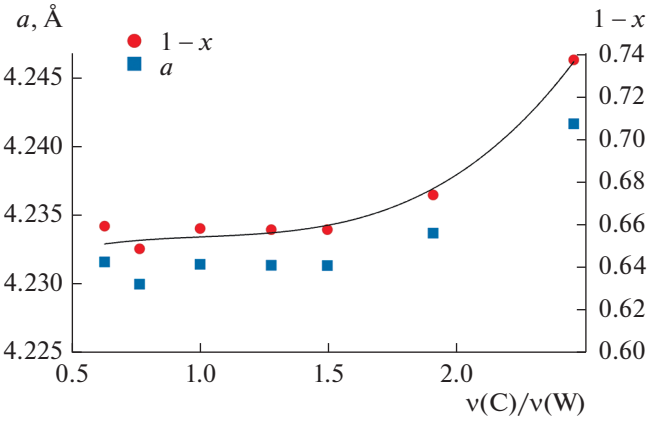


Рис. 6. Зависимости параметра элементарной ячейки *a* и параметра $1-x$ от атомного соотношения прекурсоров ν(C)/ν(W).

Таким образом, в настоящем исследовании впервые показана возможность управления стехиометрическим соотношением ν(C)/ν(W) в составе кубической фазы карбида вольфрама WC_{1-x}. Продемонстрировано, что изменение выделившейся энергии от 8 до 23 кДж и атомного соотношения исходных реагентов ν(C)/ν(W) от 0.6 до 2.5 позволяет управлять стехиометрическим соотношением в диапазоне от $WC_{0.64}$ до $WC_{0.78}$. Данный результат может быть использован при создании электрокаталитических материалов с повышенной активностью, применяемых в реакциях для генерации водорода [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность изменения состава WC_{1-x} в пределах $1-x \approx 0.64$–0.78 за счет варьирования массового соотношения исходных реагентов *m*(C)/*m*(W) и величины выделившейся энергии.

Формирование кубического карбида вольфрама с параметром $1-x \approx 0.64$, наиболее далеким от стехиометрического гексагонального карбида вольфрама WC, метастабильной структурной модифи-

кацией которого является WC_{1-x}, происходит при наибольшей величине выделившейся энергии и недостатке углерода в зоне химической реакции.

В целом в основном обеспечивается близость полученных значений параметра $1-x$ (0.64–0.68) к теоретически наиболее вероятной величине для кубической фазы карбида вольфрама – $WC_{0.67}$, что еще раз доказывает формирование такой модификации в процессе плазмодинамического синтеза и правильность выбранной методики расчета значения параметра $1-x$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00120).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Keller G., Erz R., Barzen I., Weiler M., Jung K., Ehrhardt H.* Mechanical Properties, Structure and Composition of Ion-Plated Tungsten Carbide Films // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 1294–1296.
2. *Abdelouahdi K., Sant C., Legrand-Buscema C., Aubert P., Perrière J., Renou G., Houdy P.* Microstructural and Mechanical Investigations of Tungsten Carbide Films Deposited by Reactive RF Sputtering // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. № 22–23. P. 6469–6473.
3. *Rudy E., Windisch S.* Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Part I. Related Binary Systems. Ohio Air Force Materials Laboratory, 1967. P. 731.
4. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2014. С. 272.
5. *Lin M. H.* Synthesis of Nanophase Tungsten Carbide by Electrical Discharge Machining // Ceram. Int. 2005. V. 31. № 8. P. 1109–1115.
6. *Tanaka S., Bataev I., Oda H., Hokamoto K.* Synthesis of Metastable Cubic Tungsten Carbides by Electrical Explosion of Tungsten Wire in Liquid Paraffin // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 10. P. 2447–2455.
7. *Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z.* Plasma synthesis of tungsten carbide and cobalt nanocomposite powder // J. Alloys Comp. 2009. V. 481. № 1–2. P. 274–277.
8. *Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K.* Synthesis of Ultrafine Cubic Tungsten Carbide in a Discharge Plasma Jet // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 51–55.
9. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Карбиды вольфрама и фазовая диаграмма системы WC // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 156–163.
10. *Рахматуллин И.А.* Получение ультрадисперсного карбида бора в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.14.12. 2015. С. 156.
11. *Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А.* Влияние энергетики плазмодинамического синтеза в системе Si–C на фазовый состав и дисперсность продукта // Рос. нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1–2. С. 34–39.
12. *Majid A.* A Perspective on Non-Stoichiometry in Silicon Carbide // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 1277–1283.
13. *Nishizawa J.* Stoichiometry Control and Point Defects in Compound Semiconductors // Mater. Chem. Phys. 2000. V. 64. № 2. P. 93–115.
14. *Zhang F.G., Zhu X.P., Lei M.K.* Microstructural Evolution and its Correlation with Hardening of WC–Ni Cemented Carbides Irradiated by High-Intensity Pulsed Ion Beam // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. № 19–20. P. 4146–4155.
15. *Shanenkov I., Ivashutenko A., Shanenkova Y., Nikitin D., Zhu Y., Li J., Han W., Sivkov A.* Composite Material WC_{1-x}@C as a Noble-Metal-Economic Material for Hydrogen Evolution Reaction // J. Alloys Comp. V. 834. 2020. P. 155116.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 364–371

УДК 544.337+621.793.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСЕЙ HfB_2 + SiC + Cr РАЗНОГО СОСТАВА С УГЛЕРОДНЫМИ И КАРБИДОКРЕМНИЕВЫМИ ПОДЛОЖКАМИ

© 2021 г. Д. А. Банных[1], В. В. Лозанов[1], Н. И. Бакланова[1, *]

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

*e-mail: baklanova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.
После доработки 24.11.2020 г.
Принята к публикации 26.11.2020 г.

На подложки из графита и SiC методом распыления суспензий нанесены два слоя: внутренний, состоящий из Cr–SiC, и внешний, состоящий из HfB_2–SiC–Cr. Процесс формирования покрытий идет через образование промежуточной жидкой фазы на основе $Cr_5Si_3C_x$. Методами РФА, СЭМ/ЭДС определены фазовый состав и морфология покрытий. Однослойное покрытие, полученное из Cr–SiC, прочно связано с графитовой подложкой, но отслаивается от SiC-подложки. Двухслойные покрытия отслаиваются и от графита, и от SiC. Термодинамический расчет позволил выявить наиболее вероятные химические реакции, протекающие в системе HfB_2–SiC–Cr–C при температурах 1300–1900 K. Установлено соответствие между экспериментальными и расчетными результатами.

Ключевые слова: графит, карбид кремния, диборид гафния, хром, покрытия

DOI: 10.31857/S0002337X21040023

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное количество исследований направлено на изучение взаимодействия между углеродными или карбидокремниевыми материалами конструкционного назначения и системами, содержащими тугоплавкие карбиды и бориды [1, 2]. Такие системы предназначены для дополнительной защиты поверхности конструкционных материалов от воздействия высокотемпературной агрессивной окислительной среды [1, 2]. Одним из наиболее распространенных методов формирования покрытий на конструкционных материалах является шликерно-обжиговый метод, который заключается в нанесении предкерамических суспензий на поверхность композита с последующей термообработкой [1–3]. Благодаря наличию спекающих добавок при термообработке происходит плавление части шликера. В связи с этим значительный вклад в процессы формирования покрытия и спекания начинают вносить капиллярные эффекты и массоперенос через жидкую фазу [4, 5]. Для эффективного формирования покрытия образующаяся при термообработке жидкость должна смачивать как поверхность подложки, так и тугоплавкие частицы в покрытии.

В настоящей работе для формирования покрытий на углеродных и карбидокремниевых подложках была использована суспензия на основе порошков диборида гафния, карбида кремния и хрома, компоненты которой известны своей окислительной устойчивостью при высоких температурах [1–6]. Особенностью данной системы является то, что хром, входящий в ее состав, взаимодействует с карбидом кремния, образуя при температуре ~1500°C и выше жидкую фазу Cr–Si–C переменного состава [7].

Ранее было установлено, что в процессе спекания образцов, приготовленных из смесей порошков HfB_2, SiC и Cr (78.5, 6.0 и 15.5 мас. % соответственно), при температурах 1500–1900°C образовывалась жидкость Cr–Si–C, при дальнейшем охлаждении которой происходило формирование новых фаз (HfC, CrB, $Cr_5Si_3C_{0.5}$) [8]. Относительная плотность полученных при температуре 1600°C образцов достигала 92%. Полученные результаты для объемных образцов позволяют рассматривать эту систему как перспективную и для формирования покрытий на углеродных и карбидокремниевых подложках. В этом случае образование промежуточной жидкой фазы способствовало бы ускорению процессов диффузии и массопереноса при формировании покрытия и увеличивало бы адгезию покрытия к подложке.

В отличие от спекания объемных образцов, состоящих только из фаз HfB_2, SiC и Cr, при форми-

ровании покрытий возможно химическое взаимодействие между покрытием и подложкой.

Целью настоящей работы являлось установление взаимодействия смесей HfB_2 + SiC + Cr разного состава с модельными углеродными и карбидокремниевыми подложками.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термодинамический расчет был проведен для выявления наиболее вероятных химических реакций, протекающих в системе HfB_2–SiC–Cr–C в диапазоне температур 1300–1900 K. При расчетах использовали предположение, что все химические соединения являются стехиометрическими, твердые растворы отсутствуют, в реакцию вступают и образуются только твердые компоненты (термодинамические данные для жидких двойных и тройных фаз отсутствуют), также не учитывали образование интерметаллидов в системе Hf–Cr. В расчете использовали термодинамические данные $\Delta_f H^0_{298.15}$, $S^0_{298.15}$, $C^0_p(T)$ для следующих соединений: графит, HfC, HfB_2, α-SiC, Cr, Cr_7C_3, Cr_3C_2, Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrB, Cr_5B_3, Cr_3B_4, CrB_2 [9]. Реакции с участием $Cr_{23}C_6$ (T_m = 1791 K), CrSi (T_m = 1686 K) и $CrSi_2$ (T_m = 1763 K) рассматривали только до температуры плавления этих соединений. Для сравнения химических реакций использовали приведенную на 1 моль атомов энергию Гиббса реакции $\overline{\Delta_r G^0_T} = \dfrac{\Delta_r G^0_T}{N_{\text{ат}}}$.

В системе HfB_2–SiC–Cr–C возможно протекание трех параллельно-последовательных процессов: взаимодействие металлического хрома с карбидом кремния (процесс I), взаимодействие металлического хрома с углеродом (процесс II) и взаимодействие карбидов хрома, образующихся в первых двух процессах, с диборидом гафния (процесс III). Как показали расчеты, процессы I и II являются наиболее термодинамически выгодными ($\overline{\Delta_r G^0_T} \ll 0$) во всем рассчитанном интервале температур. При этом наибольшую термодинамическую вероятность имеют реакции (1) и (2) для процессов I и II соответственно. Реакции процесса III (например, реакция (3)), наоборот, имеют положительную энергию Гиббса. Следует обратить внимание, что фаза Cr_3C_2 является с термодинамической точки зрения более предпочтительной, чем фаза Cr_7C_3, в условиях избыточного содержания SiC и/или углерода [7, 10]. Образование фазы Cr_3C_2 из Cr_7C_3 объясняется сопряжением реакции (4) или (5) с реакцией (1). В условиях значительного избытка углерода фаза Cr_5Si_3 переходит в SiC и Cr_3C_2 (реакция (6)), а сопряжение реакций (1), (5) и (6) приводит к реакции (2):

$$12Cr + 3SiC = Cr_5Si_3 + Cr_7C_3 \quad \overline{\Delta_{r_1} G^\circ_{1873}} = -14.5, \tag{1}$$

$$3Cr + 2C = Cr_3C_2 \quad \overline{\Delta_{r_2} G^\circ_{1873}} = -22.9, \tag{2}$$

$$3HfB_2 + 2Cr_3C_2 = 3HfC + 6CrB + C \quad \overline{\Delta_{r_3} G^\circ_{1873}} = +1.9, \tag{3}$$

$$2Cr_7C_3 + 3SiC = Cr_5Si_3 + 3Cr_3C_2 + 3C \quad \overline{\Delta_{r_4} G^\circ_{1873}} = +2.3, \tag{4}$$

$$3Cr_7C_3 + 5C = 7Cr_3C_2 \quad \overline{\Delta_{r_5} G^\circ_{1873}} = -3.9, \tag{5}$$

$$3Cr_5Si_3 + 19C = 9SiC + 5Cr_3C_2 \quad \overline{\Delta_{r_6} G^\circ_{1873}} = -10.6. \tag{6}$$

Таким образом, в системе имеется термодинамическое сопряжение процессов I и III (в условиях избытка SiC), II и III (в условиях избытка углерода) или I, II и III. Это позволяет записать три термодинамически выгодных брутто-процесса:

$$16Cr + 6SiC + 3HfB_2 = 3HfC + 2Cr_5Si_3 + 6CrB + 3C \quad \overline{\Delta_{r_7} G^\circ_{1873}} = -7.3, \tag{7}$$

$$2Cr + HfB_2 + C = HfC + 2CrB \quad \overline{\Delta_{r_8} G^\circ_{1873}} = -10.7, \tag{8}$$

$$24Cr + 7HfB_2 + 6SiC + C = 7HfC + 14CrB + 2Cr_5Si_3 \quad \overline{\Delta_{r_9} G^\circ_{1873}} = -9.1. \tag{9}$$

Объединение реакций (7) и (9) приводит к уравнению (10), которое хорошо описывает ранее полученный нами экспериментальный результат [8]. Соответствие между экспериментальными и расчетными результатами указывает на применимость предложенной теоретической модели

$$20Cr + 5HfB_2 + 6SiC = 5HfC + 10CrB + 2Cr_5Si_3 + C \quad \overline{\Delta_{r_{10}} G^{\circ}_{1873}} = -8.5. \qquad (10)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки были использованы пластины спеченного α-SiC (Lianyungang Baibo New Material Co., Китай, чистота 99%), графит (ГОСТ Р МЭК 60239-2014, ЭПМ, Россия). Шлифовка и полировка поверхности подложек проводились на шлифовально-полировальном станке П12М+ (ПОЛИЛАБ, Россия) с использованием алмазных суспензий. Для формирования покрытий были использованы порошки HfB_2 (ТУ 6-09-03-418-76, 99%, УНИХИМ, Россия), α-SiC (GMF-15H2, 99%, Pacific Rundum Co., Япония) и хрома (ТУ 14-5-298-99, 99%, НПО РУСРЕДМЕТ, Россия). Порошковые смеси гомогенизировали с помощью планетарной мельницы АГО-2 (ЗАО "НОВИЦ", Россия). Использованы следующие составы (мас. %): SiC : Cr = 27.9 : 72.1 (SC); HfB_2 : : SiC : Cr = 78.5 : 6.0 : 15.5 (HSC). Для формирования покрытий были приготовлены суспензии порошков в этиловом спирте (массовое соотношение 1 : 10), которые распыляли на подложки со скоростью ~1 мл/мин.

Для однослойного, состоящего из SC покрытия на графите введено обозначение C/SC, для двухслойного с объемным соотношением слоев SC : HSC = 1 : 1 – C/SC/HSC, а для соотношения SC : HSC = 10 : 1 – C/SC10/HSC. Аналогичным образом обозначены образцы с покрытиями на SiC-подложке: SiC/SC, SiC/SC/HSC, SiC/SC10/HSC. Образцы с нанесенными суспензиями подвергали термообработке при 1600°C в течение 2 ч в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО "Призма", г. Искитим). Микроструктура и элементный состав покрытий и поперечных шлифов образцов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM-1000 (Hitachi, Япония), оснащенного ЭДС-приставкой ThermoScientific® (Oxford Cryosystems, Великобритания).

Рентгенограммы образцов были записаны на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристическим излучением CuK_α в диапазоне углов $15° \le 2\theta \le 90°$. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью программных пакетов Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания) и TOPAS 4.2 (Bruker, Германия) с использованием баз данных PDF-4 и ICSD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлен СЭМ-снимок смеси порошков SiC + Cr после гомогенизации. Видно, что в смеси находится достаточно большое количество агломератов вытянутой формы, во внутренней части которых, по данным энергодисперсионной спектроскопии (**ЭДС**), присутствует хром, а во внешней – кремний. Возникновение таких образований можно объяснить эффектом "вдавливания" более твердой фазы (SiC) в пластичную фазу (Cr) при механических соударениях в мельнице. Из данных гранулометрического анализа (рис. 1б) видно, что на кривой присутствуют два пика с максимумами при 1 и 18 мкм. Первый максимум характеризует размеры исходных частиц SiC, второй

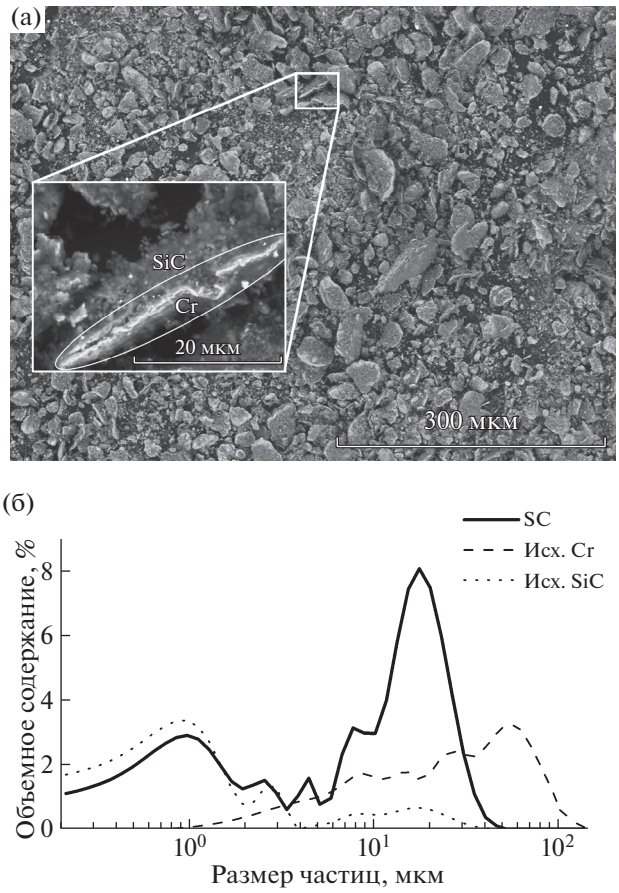


Рис. 1. Морфология частиц смеси порошков SiC + Cr (а) и ее гранулометрический состав после гомогенизации (б).

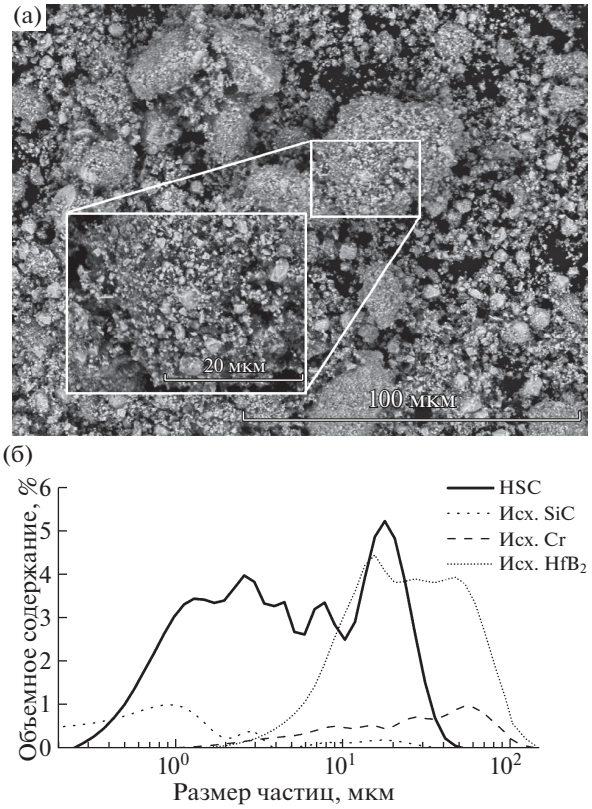


Рис. 2. Морфология частиц смеси порошков HfB_2 + + SiC + Cr (а) и ее гранулометрический состав после гомогенизации (б).

можно отнести к агломератам, образующимся при помоле.

Морфология частиц смеси HSC после помола отличается от морфологии частиц смеси SC (рис. 2а). Здесь присутствуют как отдельные частицы HfB_2 и SiC размером до 10 мкм, так и агломераты частиц неправильной формы, в которых методом ЭДС обнаружены гафний, кремний и хром. Смесь демонстрирует полидисперсный профиль распределения частиц по размерам (рис. 2б).

На рис. 3а, 3б представлены исходные графитовая и SiC-подложки. Морфология гомогенизированных смесей SC и HSC после их распыления в виде покрытий на графитовые и SiC-подложки не меняется. Значительные изменения в морфологии происходят после прогрева образцов при 1600°C. Из рис. 3в, 3г видно, что поверхности C/SC- и SiC/SC-образцов состоят из частиц двух типов: темные крупные ограненные вытянутые и мелкие светлые частицы, расположенные преимущественно на гранях и в стыках между темными частицами, причем на поверхности SiC/SC-образца светлые частицы попадаются очень редко. Размер темных частиц на поверхности SiC/SC-образца варьируется от 10 до 200 мкм. По данным ЭДС, эти частицы содержат кремний и, вероятно, являются фазой карбида кремния, перекристаллизованной из жидкости на основе $Cr_5Si_3C_x$ в процессе формирования покрытия [10]. Отме-

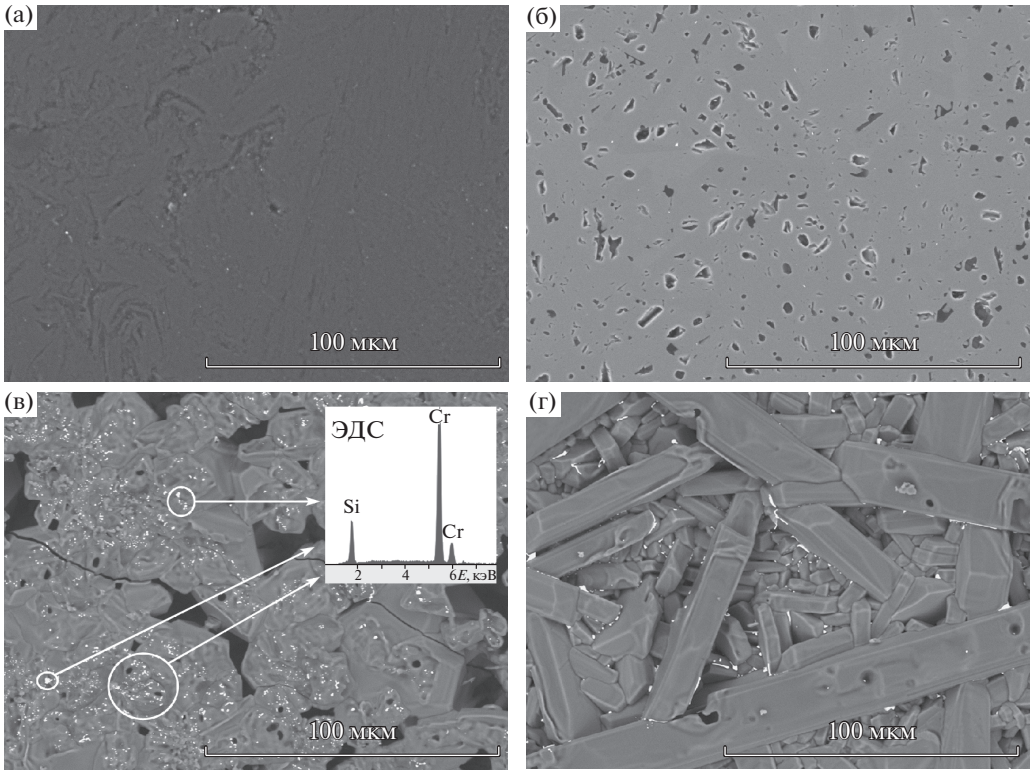


Рис. 3. Морфология поверхности образцов: а – исходная графитовая подложка, б – исходная SiC-подложка, в – C/SC (1600°C), г –SiC/SC (1600°C).

тим, что на поверхности исходной SiC-подложки такие вытянутые кристаллы отсутствуют. Светлые мелкие частицы, по данным ЭДС, содержат хром. Относительно малое содержание хромсодержащей фазы на поверхности образцов может быть следствием ее перемещения в глубь подложки при термообработке.

Действительно, как видно на СЭМ-снимке поперечного сечения образца C/SC, покрытие состоит из светлой хромсодержащей фазы и темных включений карбида кремния, при этом хромсодержащая часть покрытия экранирована сверху слоем карбида кремния (рис. 4а). Формирование такой микроструктуры, по-видимому, является следствием "всплывания" более легкой SiC-фазы (ср. $\rho_{SiC} = 3.13$ г/см^3 и $\rho_{Cr_5Si_3,ж} \approx 4.63$ г/см^3 при 1600°C, оценены по данным [11, 12]). Микротрещины подложки и прилегающие к ее поверхности поры заполнены материалом покрытия, что можно объяснить затеканием жидкости, образующейся в процессе формирования покрытия. Отслаивания покрытия не наблюдается. Толщина слоя достигает 40 мкм. На рентгенограммах покрытия на графите присутствуют интенсивные пики кубического и гексагонального SiC, а также малоинтенсивные пики Cr_3C_2 (рис. 4в), что хорошо согласуется с наблюдаемой микроструктурой покрытия. Полученные результаты также находятся в соответствии с результатами термодинамического расчета (реакции (1), (2), (5) и (6)).

Исследование поперечного среза SiC/SC-образца методом ЭДС показывает, что хром присутствует только в местах затекания жидкости в трещины (рис. 5а). На рентгенограммах покрытия на SiC-подложке присутствуют только пики разных модификаций SiC, пики хромсодержащих фаз отсутствуют (рис. 5б). Можно предположить, что вследствие очень низкой вязкости промежуточной жидкости ($\eta_{Cr_5Si_3,ж} \approx 5.1$ мПа с при 1600°C, оценено по данным [12, 13]), большого поверхностного натяжения жидкости (~0.75 Н/м^2 [14], что в 10 раз выше, чем у воды), высокой относительной плотности и низкой пористости SiC-подложки, а также вследствие отсутствия взаимодействия жидкости на основе $Cr_5Si_3C_x$ с SiC жидкость не удерживается на подложке, несмотря на смачиваемость (θ ~ 32°–35° [14]). Специальные эксперименты с геометрией SiC-поверхности в виде глубокой "чаши" показали, что, действительно, при охлаждении жидкость собирается в виде отдельных "каплевидных" образований, состоящих из фаз: Cr_3C_2, $Cr_5Si_3C_x$, α-SiC, 4*H*-SiC (рис. 5в, 5г), а не в виде сплошного слоя. Полученный результат подтверждается данными о фазовом равновесии в системе Cr–Si–C, согласно которым жидкость на основе $Cr_5Si_3C_x$ может сосуществовать с SiC [7, 10]. Следует заметить, что на графитовой подложке жидкость формирует сплошной слой вследствие взаимодействия $Cr_5Si_3C_x$ с графитом с образованием твердых фаз SiC и Cr_3C_2.

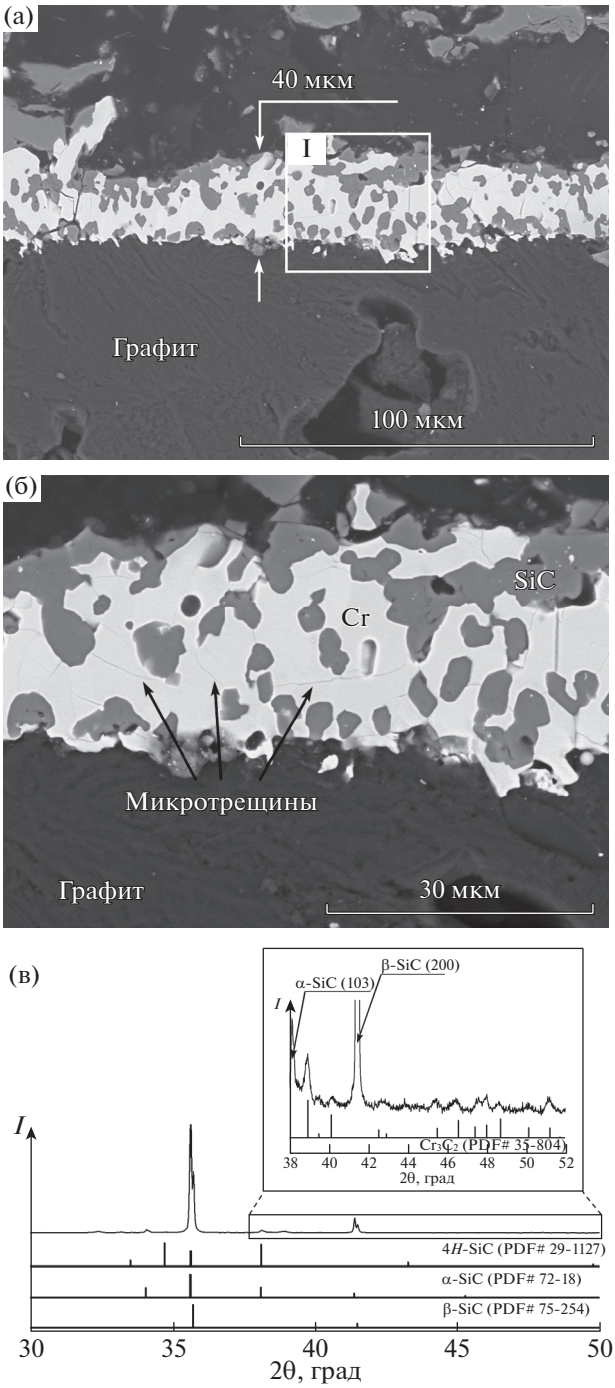


Рис. 4. Микроструктура поперечного среза образцов с покрытием SC на графите после термообработки при 1600°C: а – общий вид, б – детали микроструктуры (участок I), в – рентгенограмма образца с покрытием.

По данным СЭМ/ЭДС графитового образца с двухслойным покрытием, состоящим из внутреннего (SC) и внешнего (HSC) слоев с одинаковым объемным соотношением (рис. 6а), на поверхно-

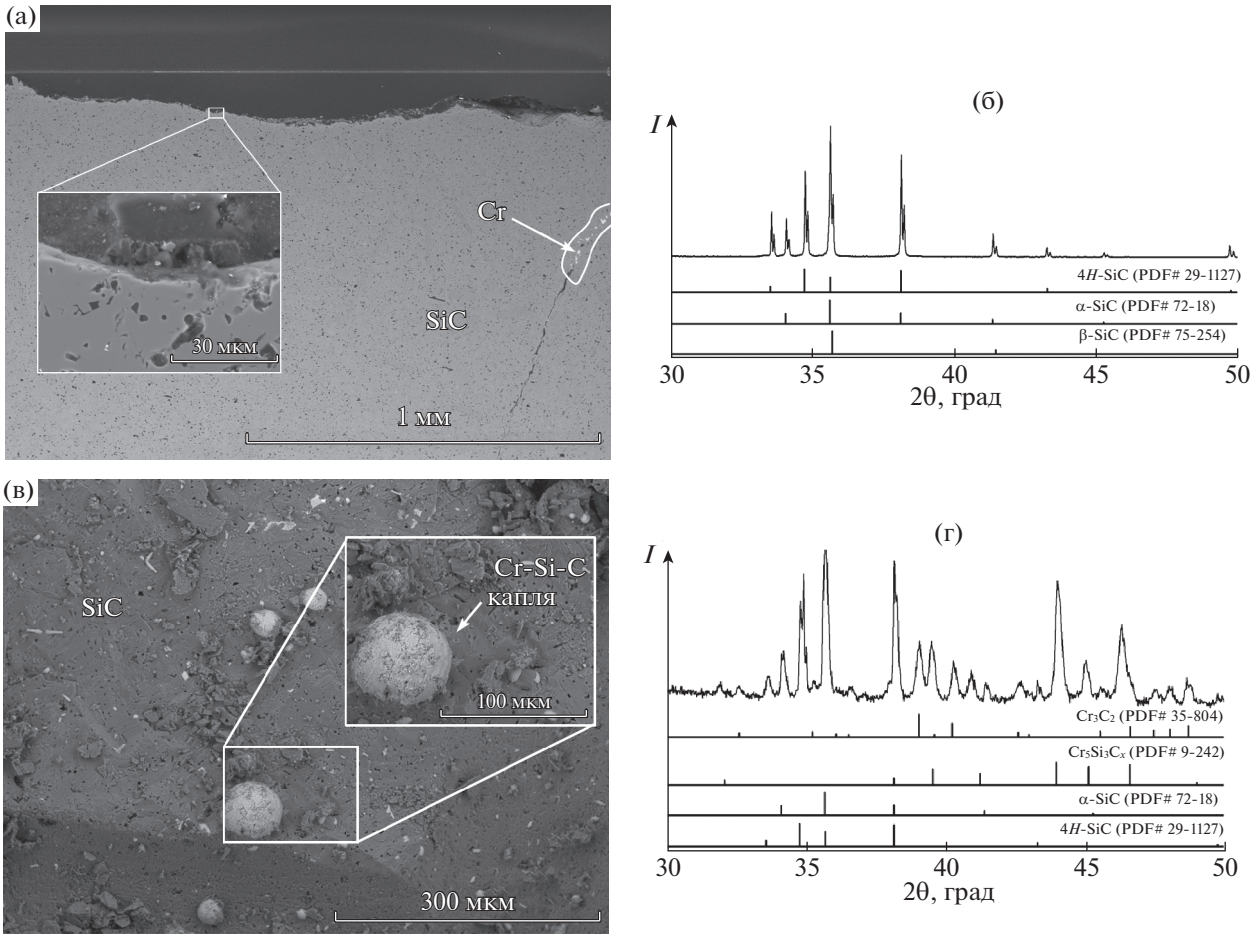


Рис. 5. СЭМ-снимок (а) и рентгенограмма (б) образца SiC/SC; СЭМ-снимок (в) и рентгенограмма (г) “каплевидных” образований на SiC-подложке.

сти образца наблюдается сложная микроструктура, состоящая из частиц трех типов: светлых размером 0.5–4 мкм, содержащих преимущественно гафний; серых хромсодержащих частиц размером 10–40 мкм, окруженных светлыми частицами; темных кремнийсодержащих частиц неправильной формы (~10 мкм). Кроме того, наблюдаются более крупные гафнийсодержащие частицы. Согласно данным ЭДС и ранее полученным данным [8], крупные гафнийсодержащие частицы представляют собой HfB_2, а мелкие частицы – карбид гафния HfC, образовавшийся в ходе приготовления покрытия по реакции (4). Данные РФА покрытий, формирующихся на графитовой и SiC-подложках, подтверждают присутствие фаз HfB_2, HfC, SiC, CrB и $Cr_5Si_3C_x$. В системах с десятикратным содержанием внутреннего слоя наблюдается полное превращение HfB_2 в HfC (рис. 6б). Можно отметить хорошее согласие экспериментальных данных по фазовому составу покрытий с оценкой термодинамической вероятности протекания различных реакций в системе HfB_2–SiC–Cr.

Из анализа данных СЭМ видно, что двухслойные SC/HSC-покрытия растрескиваются и отслаиваются и от графитовой, и от SiC-подложки, что, по-видимому, обусловлено разницей в коэффициентах термического расширения (**КТР**) подложек и компонентов покрытий (рис. 6а, 6в). Так, например, КТР Cr_5Si_3 или CrB отличаются от КТР SiC более чем в 2.5 раза [15]. Это накладывает некоторые ограничения на использование предложенных составов смесей HfB_2 + SiC + Cr в качестве защитных покрытий для графитовых и SiC-подложек.

Полученные результаты демонстрируют применимость порошковых смесей Cr + SiC для формирования промежуточного слоя комплексных защитных покрытий на графите. Для формирования надежной комплексной системы защиты углеродных материалов необходимо модифицировать состав внешнего слоя таким образом, чтобы избежать отслаивания от подложки.

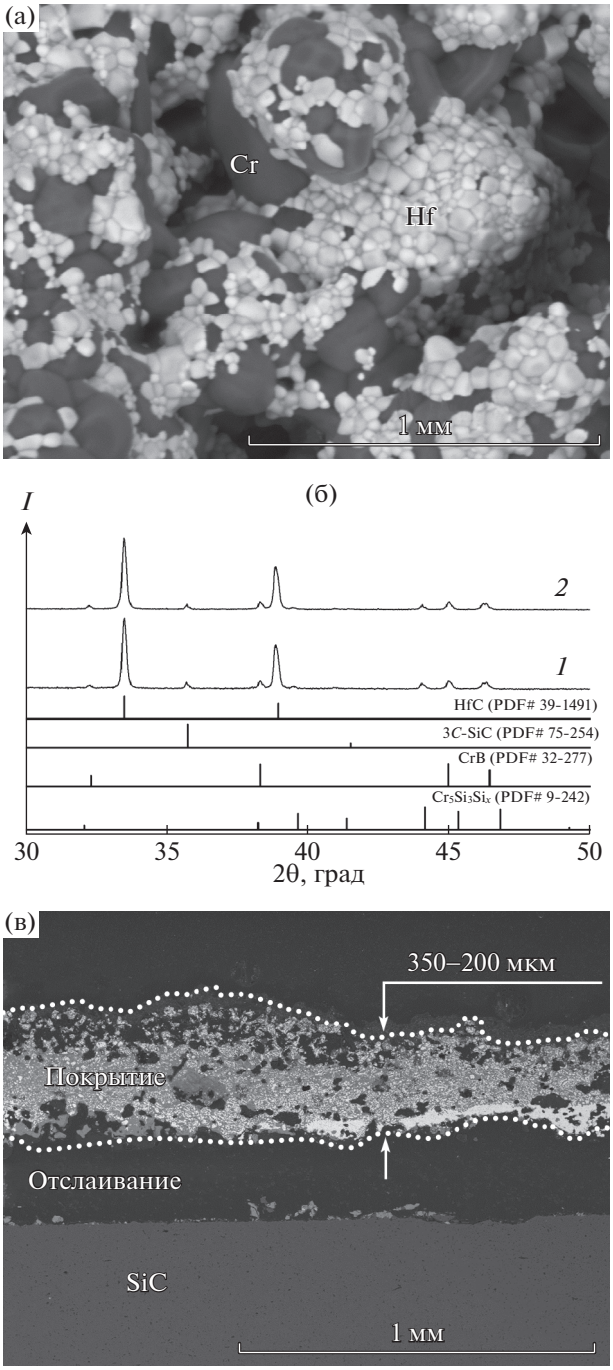


Рис. 6. СЭМ-снимки и рентгенограммы двухслойного покрытия на графите и SiC: а – морфология покрытия на графите, в – микроструктура сечения образца с покрытием на SiC, б – рентгенограммы образцов с двухслойным покрытием на графите (*1*) и SiC (*2*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На подложки из графита и карбида кремния методом распыления суспензий были нанесены два слоя: внутренний, состоящий из Cr–SiC, и внешний, состоящий из HfB_2–SiC–Cr. В процессе термообработки при 1600°C образуется жидкость на основе $Cr_5Si_3C_x$, которая затем взаимодействует с подложкой и другими компонентами покрытия. Методами РФА, СЭМ/ЭДС определены фазовый состав и морфология покрытий. Термодинамический расчет позволил выявить наиболее вероятные химические реакции, протекающие в системе HfB_2–SiC–Cr–C в диапазоне температур 1300–1900 K. Установлено хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными результатами.

Однослойное покрытие, полученное из Cr–SiC, прочно связано с графитовой подложкой, но на SiC-подложке формируется в виде отдельных округлых образований, легко отслаивающихся от подложки. Двухслойные покрытия отслаиваются и от графита, и от карбида кремния.

Таким образом, для формирования надежной комплексной системы защиты графита и других углеродных материалов можно использовать порошковые смеси Cr + SiC для внутреннего слоя покрытия, однако состав внешнего слоя, предложенный в настоящей работе, необходимо оптимизировать.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310277-6).

Авторы благодарят к.х.н. А.В. Уткина за полезное обсуждение работы, к.х.н. А.В. Ухину за съемку рентгенограмм образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М.: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020. 324 с.
2. *Lespade P., Richet N., Goursat P.* Oxidation Resistance of HfB_2-SiC Composites for Protection of Carbon-Based Materials // Acta Austronautica. 2007. V. 60. P. 858–864. https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2006.11.007
3. *Wang P., Li H., Yuan R., Wang H., Zhang Y., Zhao Z.* The Oxidation Resistance of Two-Temperature Synthetic HfB_2–iC Coating for the SiC Coated C/C Composites // J. Alloys Compd. 2018. V. 747. P. 438–446. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.043
4. *Monteverde F.* Ultra-High Temperature HfB_2-SiC Ceramics Consolidated by Hot-Pressing and Spark Plasma Sintering // J. Alloys Compd. 2007. V. 428. P. 197–205. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.107
5. *Sciti D., Guicciardi S., Nygren M.* Densification and Mechanical Behavior of HfC and HfB_2 Fabricated by Spark Plasma Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2008.

V. 91. P. 1433–1440.
https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02248.x

6. *Mouche P., Koyanagi T., Kato Y.* Evaluation of PVD Cr and Cr Multilayer Coatings on SiC for Nuclear Fuel Cladding Applications // 10th International Conf. HT-CMC. Bordeaux: LCTS, 2019. P. 388.
http://ht-cmc10.event-vert.org/wp-content/uploads/2019/09/Book-of-Abstracts-HT-CMC-10.pdf
7. *Du Y., Schuster J.C., Perring L.* Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Constitution of the Ternary System Cr–Si–C // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2067–2073.
https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01513.x
8. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* Effect of Chromium Additive on Sintering and Oxidation Behavior of HfB_2–SiC Ceramics // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 12451–12457.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.035
9. *Binnewies M., Milke E.* Thermochemical Data of Elements and Compounds. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 928 p.
https://doi.org/10.1002/9783527618347
10. *Pellegrini P.W., Giessen B.C., Feldman J.M.* A Survey of the Cr-rich Area of the Cr-Si-C Phase Diagram // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 535–537.
https://doi.org/10.1149/1.2404246
11. *Li Z., Bradt R.C.* Thermal Expansion and Thermal Expansion Anisotropy of SiC Polytypes // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. P. 445–448.
https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05673.x
12. *Kawanishi S., Yoshikawa T., Shibata H.* Thermomigration of Molten Cr-Si–C Alloy in 4*H*-SiC at 1873–2273 K / J. Cryst. Growth. 2019. V. 518. P. 73–80.
https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.04.022
13. *Баум Б.А., Гельд П.В., Кочеров П.В.* Вязкость жидких кремния, хрома и его силицидов // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 1. С. 62–69.
14. *Yupko V.L., Gnesin G.G.* Wetting of Silicon Carbide by Binary Si-Ti and Si–Cr Alloys / Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1974. V. 13. P. 59–61.
https://doi.org/10.1007/BF00790688
15. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 928 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 372–378

УДК 544.452.1.

ТЕПЛОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ПИРОФОРНОГО НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ ПОСЛЕ ПАССИВАЦИИ

© 2021 г. М. И. Алымов[1, *], Б. С. Сеплярский[1], С. Г. Вадченко[1], Р. А. Кочетков[1], В. А. Зеленский[2], И. Д. Ковалев[1], А. С. Щукин[1], Н. М. Рубцов[1], Ф. Ф. Галиев[1]

[1]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия*

[2]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: alymov@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.
После доработки 17.11.2020 г.
Принята к публикации 19.11.2020 г.

Использование нанопорошков предполагает их безопасное хранение с неизменными физико-химическими параметрами, достигнутыми при пассивации. В работе определена область тепловой стабильности на воздухе компактных образцов различного диаметра из пирофорных нанопорошков никеля после пассивации. Показано, что компактные образцы из нанопорошка никеля можно безопасно хранить на воздухе при нагреве до температур порядка 200°C без дополнительного окисления, что свидетельствует об их высокой термостабильности. Отсутствие заметного тепловыделения при медленном нагреве до 200°C, присутствие только фазы Ni, по данным РФА, как у пассивированных, так и подвергшихся нагреву образцов свидетельствуют о незначительной толщине оксидного слоя или существовании оксидных форм в некристаллическом состоянии. Однородное распределение кислорода и никеля по поверхности излома подвергавшихся тепловым нагрузкам образцов говорит в пользу объемного характера их взаимодействия с воздухом как в процессе пассивации, так и при нагреве до температур порядка 200°C.

Ключевые слова: термостабильность, нанопорошок никеля, пирофорность, компактные образцы, разогрев, окисление, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X21040011

ВВЕДЕНИЕ

Нанопорошки металлов являются пирофорными, т.е. способными самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [1–4]. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют [3–7]. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует их самовозгоранию. Обычно пассивация продолжается десятки часов, что является ограничивающим фактором для производства и использования нанопорошков.

Процессы пассивации нанопорошков железа и никеля исследовались в работах [8–10]. Показана применимость теоретических подходов классической макроскопической теории теплового взрыва [11] для объяснения явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц железа и никеля.

Однако литературные данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков довольно ограничены. Так, в работах [12, 13] по исследованию зажигания наносистем с размерами частиц реагентов в диапазоне 40–80 нм показано, что температуры и энергии зажигания могут быть значительно ниже, чем в смесях микропорошков (1–100 мкм). Поэтому важным параметром для изделий из нанопорошков, от которого зависят условия хранения, является тепловая стабильность. В работе [14] показано, что для наночастиц Ni–Cr добавление Cr оказывает меньший эффект на стойкость к окислению, чем для микрочастиц. При этом образование оксидных фаз неоднородно и сопровождается агломерацией частиц. В целом, тепловая чувствительность в большинстве случаев зависит главным образом от типа наноматериала и способа его изготовления [15, 16].

Цель настоящей работы состояла в определении области тепловой стабильности компактных

Рис. 1. Общий вид установки для получения компактных образцов внутри герметичного бокса: *1* – шлюз, *2* – пресс, *3* – выход на анализатор кислорода, *4* – цифровые весы, *5* – перчатки, *6* – набор пресс-форм.

образцов из нанопорошков никеля на воздухе после пассивации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок никеля получали следующим образом. Предварительно синтезировали формиат никеля в реакции гидроксида никеля с муравьиной кислотой. Синтез гидроксида никеля осуществляли при щелочной обработке сульфата никеля, осаждении и сушке полученного гидроксида. Формиат никеля начинает диспропорционировать при температуре около 210°C, при этом образуется нанопорошок никеля и выделяется газовая смесь, состоящая из углекислого газа, водорода и паров воды [17]. Реактор, описанный в [10], с насыпкой порошка формиата никеля толщиной 4 мм и массой 15 г помещали в печь в кварцевой лодочке и выдерживали 50 мин при температуре 209°C в потоке аргона; затем образцы обрабатывали в потоке водорода в течение 20 мин, т.е. суммарное время, проведенное образцом в печи, составляло 70 мин. После этого реактор вынимали из печи и охлаждали до температуры 20°C в потоке аргона. В результате получали 4.7–4.8 г пирофорного нанопорошка никеля. Средний диаметр наночастиц, рассчитанный по величине удельной поверхности порошка, составлял 67 нм. Удельную поверхность наночастиц Ni определяли методом БЭТ на приборе Sorbi-M (погрешность измерений не более 3%).

Нанопорошки никеля после изготовления хранили в атмосфере аргона чистотой 99.99% в плотно закрытом стеклянном бюксе. После изготовления порошки обладают пирофорными свойствами. Вскрытие сосудов с нанопорошком и все последующие операции прессования, взвешивания и измерения размеров образцов проводили в герметичном боксе, заполненном инертным газом (аргоном) и снабженном весами, прессом, измерительными инструментами, пресс-формами и шлюзом для смены порошков и образцов (рис. 1). Концентрацию кислорода в боксе контролировали анализатором АКПМ-1-02Г. При открытии сосудов с порошком и в процессе прессования образцов концентрация кислорода в боксе не превышала 0.1 об. %.

Для проверки сохранения пирофорных свойств после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпалась в бюкс с притертой крышкой, который извлекали из бокса одновременно с остальными образцами. Бюкс после извлечения из бокса открывали и высыпали порошок на воздухе. Порошок распылялся в воздухе, воспламенялся и горел, т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций.

Из нанопорошка никеля были получены цилиндрические компактные образцы диаметром 5 мм и плотностью 1.59–1.72 г/см^3, а также таблетки диаметром 3, высотой 2–2.5 мм и плотностью 3.5–4 г/см^3. После прессования каждый образец или несколько образцов помещали в отдельный бюкс и извлекали из бокса через шлюз. Пассивация образцов происходила при нахождении закрытых притертыми крышками бюксов с образцами на воздухе в течение 30 мин.

Фазовый состав образцов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α-излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20°–80°$ с шагом

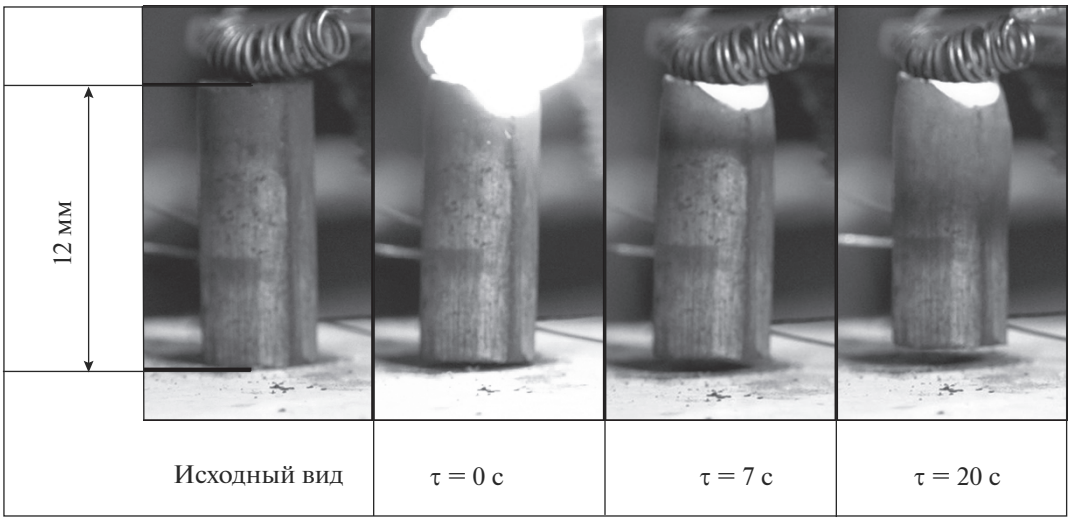


Рис. 2. Кадры видеосъемки поджига и горения пассивированного образца диаметром 5 мм.

съемки 0.2°. Полученные дифрактограммы анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктура поперечного излома цилиндрических образцов после пассивации исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) Ultra Plus фирмы Carl Zeiss.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для учета влияния масштабного фактора и определения температурного интервала, при котором не происходит воспламенения образцов и возможно безопасное обращение с ними, исследовались образцы разных размеров: диаметром 5 и высотой 10–12 мм, а также диаметром 3 и высотой 2–2.5 мм.

Исследование термостабильности образцов диаметром 5 мм. Предварительные эксперименты показали, что пассивированные образцы сохранили свою химическую активность и горели после поджига нагретой вольфрамовой спиралью (см. рис. 2). Этот локальный разогрев приводил к распространению по образцу волны горения. Так как в процессе окисления поверхность образца меняла свой цвет, скорость горения определяли с помощью покадровой обработки данных видеосъемки. Как видно из рис. 2, от верхнего торца образца вниз распространяется волна горения приблизительно с постоянной скоростью. Типичные значения скорости горения составляют $v \approx 0.3$ мм/с. Отметим, что образцы, спрессованные из порошка никеля микронных размеров, в аналогичных условиях не удалось поджечь.

Были проведены исследования по термостабильности на воздухе пассивированных компактных образцов. Для этого два образца с одинаковыми условиями пассивации диаметром 5 мм были выдержаны в печи в воздушной атмосфере: один – 60 мин при температуре 100°C, другой – 30 мин при температуре 180°C, после чего был проведен анализ их состава и структуры методами РФА и СЭМ. Дифрактограммы этих образцов после остывания приведены на рис. 3 (*2* и *3*). Для сравнения также приведены данные для пассивированного образца, не подвергавшегося нагреву (рис. 3, дифрактограмма *1*), и непассивированных образцов после самовоспламенения (рис. 3, дифрактограмма *4*). Как видно, при нагреве пассивированных образцов каких-либо изменений в фазовом составе не произошло, что позволяет говорить об их высокой термостабильности, т.е. не требуется особых температурных условий для их безопасного хранения и транспортировки.

СЭМ-снимки изломов пассивированных образцов показали, что все образцы состоят из агло-

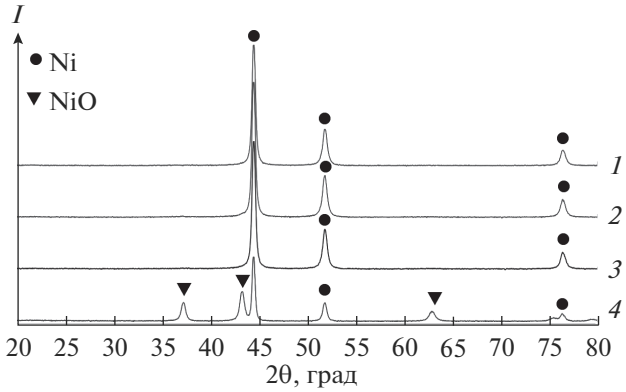


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: *1* – пассивированный без выдержки в печи, *2* – пассивированный после выдержки в печи при 100°C в течение 60 мин, *3* – пассивированный после выдержки в печи при 180°C в течение 30 мин, *4* – после самовоспламенения.

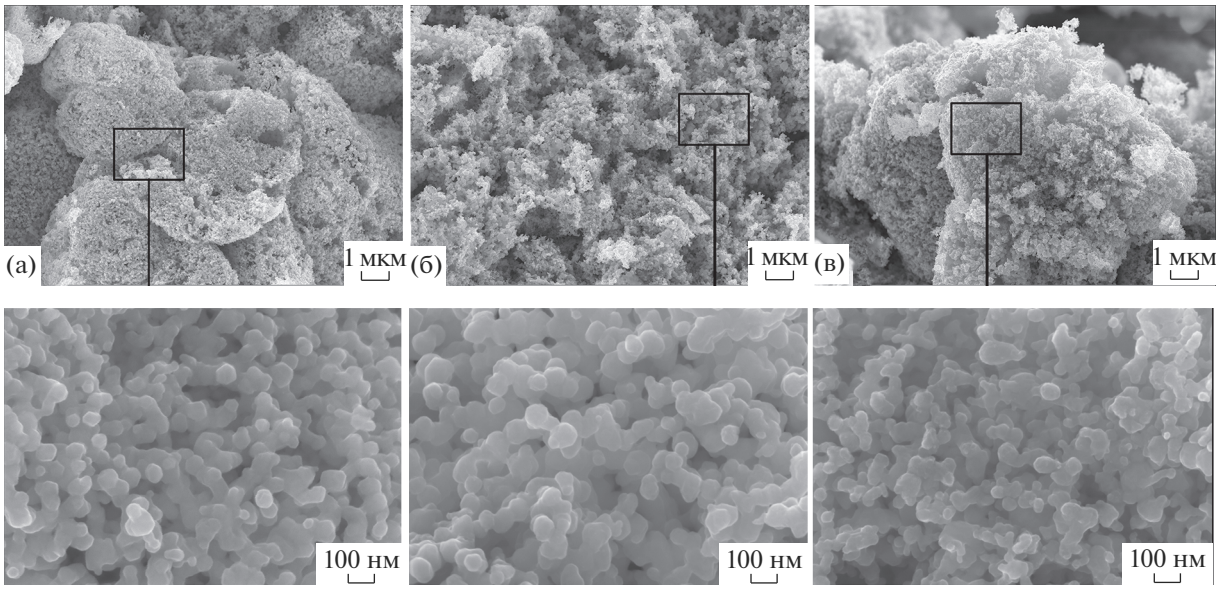


Рис. 4. СЭМ-снимки изломов пассивированных образцов диаметром 5 мм: а – без выдержки в печи, б – после выдержки в печи при 100°С в течение 60 мин, в – после выдержки в печи при 180°С в течение 30 мин.

мератов наночастиц размерами 50–100 нм (рис. 4). Видно, что нагрев до 100 и 180°С не привел к изменению размера, коалесценции и спеканию наночастиц.

Интегральный энергодисперсионный анализ (ЭДА), проведенный с поверхности изломов, показал равномерное распределение кислорода по сечению всех исследованных образцов (табл. 1). Цифры в столбцах табл. 1 при движении сверху вниз соответствуют изменению координаты пробы вдоль радиуса образца (движение от центра к поверхности). При анализе экспериментальных данных ЭДА следует учитывать тот факт, что анализировался поперечный излом образца, а не шлиф. Поэтому результаты ЭДА носят качественный, а не количественный характер и дают представление о соотношении содержания кислорода в различных областях образца. Среднее содержание кислорода (см. рис. 4) для образца а составляет ~6.7 ат. %, б – 6.9 ат. %, в – 10.4 ат. %. Среднеквадратичное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum_n (x - \overline{x})^2}{n}}$ составляет величину 0.9, 1.2 и 1.7 ат. % соответственно, что гораздо меньше среднего содержания кислорода на поверхности излома. Эти результаты позволяют говорить о равномерности распределения кислорода в компактных образцах из нанопорошка никеля и объемном характере их пассивации.

Таблица 1. Содержание кислорода на поверхности излома образцов диаметром 5 мм по данным ЭДА

C, ат. %		
а	б	в
5.18	8.05	9.26
7.35	5.6	8.36
6.23	8.29	11.29
5.61	8.09	13.67
6.3	6.13	11.02
6.4	5.61	10.62
6.34	5.96	8.62
6.31	7.2	–
7.55	7.42	–
7.25	8.47	–
8.47	5.39	–
7.05	–	–

Примечание. Образцы а, б, в соответствуют рис. 4.

Исследование термостабильности образцов диаметром 3 мм. Экспериментальная установка для исследования тепловой стабильности образцов диаметром 3 мм приведена на рис. 5. Методика проведения экспериментов описана в работе [18]. Образец вынимали из бюкса и устанавливали в тигель из нитрида бора. Тигель нагревался лентой из графита, через которую пропускался электрический ток. Образец лежал на плоской термопаре, сваренной из проволок WRe5/WRe20, прокатанных до толщины 30 мкм. Зазоры шириной около 1 мм между тиглем, боковой и нижней поверхностями образца обеспечивали равнодоступность подвода воздуха к нему. В экспериментах варьировалась величина тока через графитовый нагре-

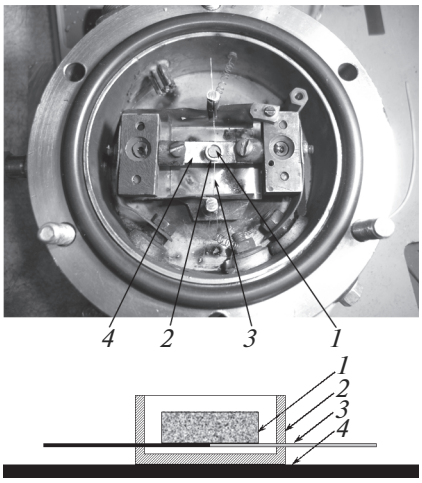


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для проведения температурных исследований на образцах диаметром 3 мм: *1* – образец, *2* – тигель из нитрида бора, *3* – термопара, *4* – графитовый нагреватель.

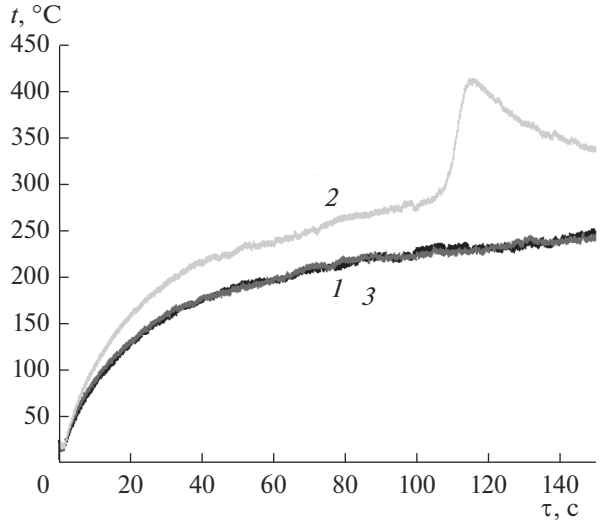


Рис. 6. Термограммы образцов при различной средней скорости нагрева на начальном участке: *1* – 7°C/c (исходный образец), *2* – 10°C/c, *3* – 7°C/c (сгоревший образец).

ватель, что приводило к различной скорости нагрева образца на начальном участке.

Если отсутствовал внешний нагрев образца, то термопара не фиксировала его саморазогрев. Это означает, что за время нахождения бюкса с образцом на воздухе произошла пассивация.

Важно отметить, что в ходе проведения экспериментов образец *1* (рис. 5) “подвешен” на термопаре и не касается стенок тигля.

Для выяснения влияния нагрева на тепловыделение от химических реакций окисления были проведены следующие эксперименты. Образец высотой 2.4 мм диаметром 3 мм, изготовленный по описанной в работе методике, помещали в тигель *2* (см. рис. 5) и на всем протяжении эксперимента не вынимали из тигля и не смещали относительно термопары. Эксперимент состоял из трех последовательных стадий.

1. Проводили нагрев образца в условиях, не приводящих к его воспламенению (температура образца при нагреве не превышала 250°C, кривая *1* на рис. 6). Затем нагрев отключали и образец охлаждался до комнатной температуры.

2. Затем осуществляли нагрев образца в условиях, приводящих к его воспламенению (термограмма *2* на рис. 6).

3. После завершения реакции и охлаждения образца до комнатной температуры вновь проводили его нагрев в условиях, совпадающих с кривой *1* (термограмма *3* на рис. 6).

Видно, что при нагреве без воспламенения не происходит заметного тепловыделения за счет реакции окисления никеля, т.к. термограммы сгоревшего (инертного) и исходного образцов совпали.

Для исследования влияния нагрева на структурные и фазовые превращения проводились эксперименты, включавшие только однократный нагрев образца.

РФА исходных образцов (без нагрева) и после нагрева без воспламенения показал, что никаких изменений в фазовом составе образцов не происходит (рис. 7). При нагреве, приводящем к воспламенению образцов, продукты взаимодействия никеля с воздухом состоят из фаз Ni и NiO (рис. 7) в количестве 60 и 40 мас. % соответственно, определенном по методу корундовых чисел.

На основании результатов работ [9, 10] можно было ожидать, что процесс взаимодействия образца с воздухом носит поверхностный характер,

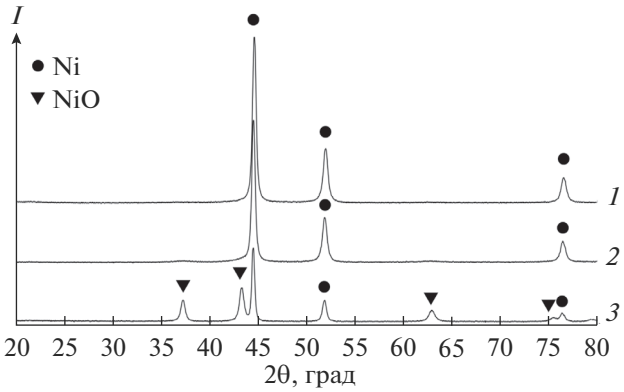


Рис. 7. Дифрактограммы пассивированных компактных образцов из нанопорошка никеля: *1* – без дополнительного нагрева, *2* – после медленного нагрева до 200°C, *3* – после быстрого нагрева и дальнейшего саморазогрева.

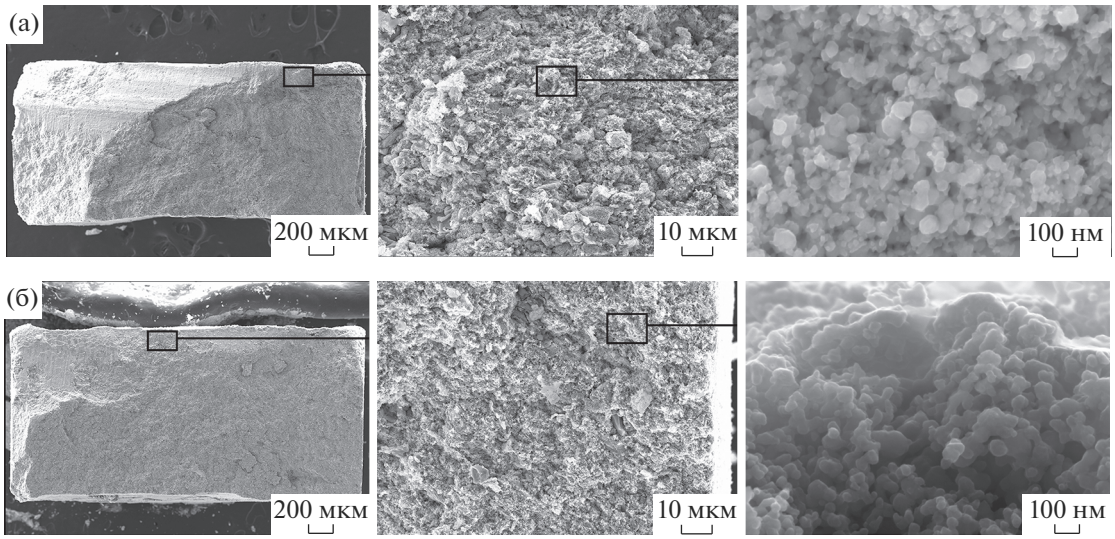


Рис. 8. СЭМ-снимки поперечных изломов образцов: а – пассивированного, б – медленно нагретого.

а во внутренних его слоях останется непрореагировавший материал. Для проверки этого предположения с помощью СЭМ анализировали микроструктуры поперечного излома цилиндрического образца после пассивации и медленного нагрева (остывания) . На рис. 8 показаны микрофотографии изломов образцов, сделанные с различным увеличением. На фотографиях, сделанных с небольшим увеличением, видно, что структура образцов однородна. Эти результаты свидетельствуют об объемном характере процесса пассивации. На фотографиях изломов образцов, сделанных с большим увеличением, видны скопления наночастиц никеля с размером 50–100 нм, что совпадает с результатами, полученными при длительном нагреве в печи образцов диаметром 5 мм, и коррелирует с данными [9].

Интегральный ЭДА показал практически однородное распределение элементов (кислорода и никеля) по поверхности излома как образца без нагрева, так и нагретого без воспламенения (табл. 2).

Таблица 2. Содержание кислорода на поверхности излома образцов диаметром 3 мм по данным ЭДА

C, ат. %	
а	б
6.4	11.2
8.5	11.7
6.5	10.8
6	10.7
6.4	12.2
–	14.8

Примечание. Образцы а, б соответствуют рис. 8.

Цифры в столбцах табл. 2 при движении сверху вниз соответствуют изменению координаты пробы вдоль радиуса образца (движение от центра к поверхности).

Среднее содержание кислорода по поверхности излома как пассивированного, так и медленно нагретого образцов составляет примерно 7 и 12 ат. % соответственно. Среднеквадратичное отклонение составляет 0.9 и 1.4 ат. %, что гораздо меньше среднего содержания кислорода на поверхности излома. Увеличение содержания кислорода в медленно нагретом образце свидетельствует о том, что на стадии нагрева возрастает толщина пленки оксида никеля, препятствующая воспламенению образца. Однако при повторном быстром нагреве воспламенение происходит, что свидетельствует о незначительной толщине защитного слоя после медленного нагрева.

Обращает на себя внимание совпадение данных по содержанию и распределению кислорода по поверхности изломов образцов диаметром 5 и 3 мм, подвергавшихся нагреву до практически одинаковых температур. Это позволяет говорить об аналогичном механизме пассивации различных компактных образцов из пирофорных нанопорошков никеля.

Проведенные эксперименты показали также, что пассивированные таким образом компактные образцы из нанопорошка никеля можно хранить на воздухе в интервале температур до 200°C без дополнительного окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали высокую термостабильность пассивированных ком-

пактных образцов из нанопорошка никеля, что позволяет безопасно хранить их на воздухе без дополнительного окисления в широком интервале температур.

Интегральный ЭДА показал практически однородное распределение элементов (кислорода и никеля) по поверхности излома как пассивированных, так и подвергавшихся тепловым нагрузкам образцов, что может свидетельствовать об объемном характере взаимодействия образцов с воздухом как в процессе пассивации, так и при нагреве до температур порядка 200°C.

На рентгенограммах пассивированных и подвергшихся нагреву образцов присутствует только фаза Ni, что говорит о незначительной толщине оксидного слоя или существовании оксидных форм в некристаллическом состоянии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00013П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bouillard J., Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D.* Ignition and Explosion Risks of Nanopowders // J. Hazard. Mater. 2010. V. 181. № 1–3. P. 873–880. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.094

2. *Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., Schoonman J.* Nanomaterials for Heterogeneous Combustion // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 1. P. 39–48. https://doi.org/10.1002/prep.200400025

3. *Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T.* Nanoparticle Technology Handbook. N.Y.: Elsevier, 2007. 644 p.

4. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* Ignition and Wave processes in Combustion of Solids. N.Y.: Springer, 2017. 284 p.

5. *Flannery M., Desai T.G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M.A.* Passivation and Stabilization off Aluminum Nanoparticles for Energetic Materials // J. Nanomater. 2008. V. 2015. P. 185–199. https://doi.org/10.1155/2015/682153

6. *Meziani M.J., Bunker C.E., Lu F. et al.* Formation and Properties of Stabilized Aluminum Nanoparticles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2009. V. 1. P. 703–709. https://doi.org/10.1021/am800209m

7. *Nagarajan and Hatton*. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization // ACS Symp. Ser. Washington: Am. Chem. Soc., DC 2008.

8. *Алымов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Ковалев И.Д., Кочетков Р.А., Щукин А.С., Петров Е.В., Кочетов Н.А.* Синтез нанопорошка никеля с контролируемыми пирофорностью и средним размером // Докл. Академии наук. 2019. Т. 484. № 1. С. 48–51. https://doi.org/10.31857/S0869-5652484148-51

9. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* Combustion and passivation of nickel nanoparticles // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 6. P. 631–633. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.032

10. *Alymov M.I., Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Zelensky V.A., Ankudinov A.B.* Passivation of Iron Nanoparticles at Subzero Temperatures // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. № 5. P. 482–484. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.09.017

11. *Сеплярский Б.С., Ивлева Т.П., Алымов М.И.* Макрокинетический анализ процесса пассивации пирофорных порошков // Докл. Академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 310–314. https://doi.org/10.7868/S0869565218030131

12. *Dong S., Hou P., Cheng H., Yang H., Zou G.* Fabrication of intermetallic NiAl by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction Using Aluminium Nanopowder under High Pressure // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11023–11030. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/421

13. *Hunt E.M., Pantoya M.L.* Ignition Dynamics and Activation Energies of Metallic Thermites: From Nano- to Micron-Scale Particulate Composites // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. Paper No. 034909. https://doi.org/10.1063/1.1990265

14. *Rahman T., Mireles K., Gomez Chavez J.J.* High Temperature Physical and Chemical Stability and Oxidation Reaction Kinetics of Ni–Cr Nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 7. P. 4018–4028. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11560

15. *Kaisersberger E.* Thermoanalytical Characterization of Nanomaterials // New Research Trends in Materials Science. Sibiu: ARM-5, 2007.

16. *Kalska-Szostko Beata, Wykowska Urszula, Satul Dariusz, Nordblad Per.* Thermal Treatment of Magnetite Nanoparticles // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 1385–1396. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.143

17. *Dean J.G.* Thermal Decomposition of Nickel Formate // Ind. Eng. Chem. Soc. 1952. V. 44. P. 985–990.

18. *Алымов М.И., Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б.* Влияние плотности образцов из нанопорошков железа на параметры их воспламенения при нагреве на воздухе // Докл. Академии наук. 2019. Т. 488. № 4. С. 386–390. https://doi.org/10.31857/S0869-56524884386-390

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 379–387

УДК 54.057:544.725

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. Е. А. Власова[1, *], К. А. Валуева[1], Ю. С. Соломкина[1], Б. Л. Горберг[1], С. В. Макаров[1]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: vea1980@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.
После доработки 19.11.2020 г.
Принята к публикации 19.11.2020 г.

В работе впервые получены высокопористые стабильные наноматериалы – никель- и железомодифицированные алюмосодержащие каркасные соединения – экологически безопасным методом магнетронного распыления. Данные структуры охарактеризованы с использованием широкого спектра физико-химических методов: БЭТ, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии. Изучена каталитическая активность полученных биметаллических каркасных соединений в реакции окисления азокрасителя пероксидом водорода. Показано, что введение малых количеств данных катализаторов приводит к росту константы скорости реакции. Установлено, что никель- и железомодифицированные алюмосодержащие каркасные соединения сохраняют работоспособность не менее четырех циклов (с учетом регенерации путем трехкратной обработки этанолом). Предложен механизм окисления красителя пероксидом водорода в присутствии полученных металлокомплексов, согласно которому окисляющей частицей является гидроксил-радикал.

Ключевые слова: Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС, магнетронное распыление, катализатор, окисление азокрасителя, гидроксил-радикал

DOI: 10.31857/S0002337X21040151

ВВЕДЕНИЕ

Металлосодержащие каркасные соединения (МСКС) – это кристаллические гибридные наноматериалы, применяющиеся для разделения, сорбции и хранения газов [1, 2], в качестве гетерогенных катализаторов [3], для создания лекарств пролонгированного действия [4]. Они имеют высокоразвитую поверхность, высокую пористость, низкую плотность, большие возможности модификации органических и неорганических частей каркаса [5, 6].

В последние годы активно ведется разработка модифицированных МСКС, целью которой является улучшение физических свойств, в частности, получение более высокой пористости. Подобные соединения нашли широкое применение в областях, где их пористая структура может быть эффективно использована: например, в гетерогенном катализе и селективной адсорбции газа [7–11]. Модифицирование МСКС заключается во введении в структуру дополнительных металлов и их соединений или дополнительных лигандов [8, 10, 12, 13].

Большинство известных способов получения биметаллических каркасных соединений небезопасны как для человека, так и для окружающей среды, поскольку часто осуществляются при использовании токсичных, ядовитых и легколетучих веществ, имеют низкую экономичность вследствие использования дорогостоящих реактивов и необходимости утилизации химических отходов.

Метод магнетронного распыления заключается в нанесении металла (никеля или железа) на предварительно обезгаженное и активированное в низкотемпературной плазме тлеющего разряда неполимеризующегося газа алюмосодержащее каркасное соединение (Al-МСКС).

Преимуществами метода магнетронного распыления перед традиционными химическими методами являются: экономичность процесса за счет применения сверхмалых количеств наносимых металлов (отношение количества атомов наносимого металла к количеству атомов металлсодержащего каркасного соединения – 0.3 : 1) и значительного снижения температуры; получение за счет глубокого обезгаживания чистого продукта с равномерным распределением слоя металла с высокой пористостью и регулируемой толщиной;

Таблица 1. Результаты элементного анализа модифицированных каркасных соединений

Образец	*C*, мас. %					
	C	H	O	Ni	Fe	Al
$(Ni(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$	40.3	1.9	31.8	4.5	–	23
$(Fe(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$	41.4	1.8	27.3	–	7.0	23

экологическая безопасность за счет полного исключения образования химических отходов. Благодаря обработке МСКС в зоне магнетронного распыления без выхода в атмосферу на поверхности продукта сохраняются активные центры, образовавшиеся в результате плазмохимического воздействия.

В методе магнетронного распыления используют плазму кислорода, воздуха, азота, аргона, CO_2, NH_3, CF_4, He, H_2, H_2O, а в качестве наносимых металлов – любые металлы или соединения металлов. Металл распределяется только по поверхности Al-МСКС и удерживается силами адгезии так же, как и на ткани [14].

В работе также изучена каталитическая активность полученных структур в реакции окисления (деструкции) азокрасителя тартразина пероксидом водорода. В последние годы перспективным является применение процессов преобразования токсичных, стойких и опасных загрязнителей сточных вод в безвредные соединения путем их каталитического окисления сильными окислителями (озоном, пероксидом водорода и т.п.) [15, 16]. Такой подход позволяет максимально эффективно удалять из сточных вод широкий спектр органических азокрасителей, являющихся в большинстве канцерогенными и аллергенными соединениями, но вместе с тем наиболее распространенных из-за легкости их синтеза, относительной дешевизны, высокой устойчивости и большого разнообразия получаемых цветов [17–19].

Целью настоящей работы является получение биметаллических наноматериалов – никель- и железомодифицированных алюмосодержащих каркасных соединений (Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС) – экологически безопасным и эффективным методом магнетронного распыления, а также изучение их каталитической активности в реакции окисления пероксидом водорода азокрасителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали терефталевую кислоту (Sigma Aldrich 98%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich 98%), диметилформамид “ос. ч.”, этанол, никель марки Н1У (содержание Ni 99%), сталь марки Ст3 (содержание Fe 97%), пероксид водорода “х. ч.”, азокраситель тартразин (93%).

Рентгенофазовый анализ продуктов проводили с использованием прибора “ДРОН 3М”. ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Avatar 360. Структуру полученных биметаллических МСКС исследовали с помощью электронного микроскопа (FE-SEM: JEOS JSM6700F). Эксперименты по адсорбции–десорбции азота проводили при температуре 77 K. Удельную поверхность полученных каркасных структур определяли с использованием метода БЭТ; размер и объем пор рассчитывали методом функциональной теории нелокальной плотности. Термическую стабильность Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС определяли с помощью дериватографа NETZSCH STA 449 F3. Содержание металлов (Ni, Fe и Al) находили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра AAC BUCK 210 VGP.

Получение биметаллических гетерогенных катализаторов. Al-МСКС синтезировали по известной методике [20]. Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС получали методом магнетронного распыления, который заключался в следующем. Емкость с порошком – алюмосодержащим каркасным соединением, установленную на вращающемся столике в вакуумной камере установки магнетронного распыления, вакуумировали до давления 5×10^{-3} Па с обработкой в низкотемпературной плазме аргона при давлении 1 Па. После обезгаживания до давления 5×10^{-3} Па на Al-МСКС распыляли никель (железо). Для этого емкость с Al-МСКС помещали на расстоянии 200 мм от стандартного магнетрона постоянного тока с диаметром мишени 130 мм и толщиной 10 мм, выполненной из никеля марки Н1У (стали марки Ст3, содержание Fe 97%). Для более равномерного нанесения никеля (железа) Al-МСКС в емкости перемешивали с помощью ножа в ходе распыления. Время распыления 55 мин, температуре распыления +40°C.

Полученные наноматериалы идентифицированы как $(Ni(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$ и $(Fe(Al_3O)_4[O_2C–C_6H_4–CO_2]_6)$. Данные элементного анализа представлены в табл. 1.

Исследование кинетики окисления пищевого азокрасителя пероксидом водорода. Кинетику реакции окисления красителя тартразина пероксидом водорода изучали спектрофотометрическим методом по убыли оптической плотности на дли-

не волны максимума поглощения красителя (λ_{max} = = 483 нм). Скорость процесса окисления оценивали по уменьшению концентрации красителя, которую вычислили по уравнению Ламберта–Бугера–Бера: $C_{Кр} = \frac{A}{\varepsilon l}$, где A – поглощение света раствором красителя, ε – молярный коэффициент поглощения (24100 л/(моль см)), l – длина кюветы (1 см). Полученные данные анализировали с помощью программы Origin 8.0. Кинетические эксперименты проводили при 25°C на воздухе. Катализатор (0.008–0.04 г) вводили в 20 мл раствора буфера, содержащего краситель и окислитель. Полученную реакционную смесь непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки. Далее через определенное время отбирали пробу, быстро охлаждали до 10°C, катализатор отфильтровывали, фильтрат помещали в кювету и анализировали с помощью спектрофотометра Cary 50.

Регенерация биметаллических гетерогенных катализаторов. После завершения реакции окисления красителя Ni(Fe)-модифицированный Al-МСКС отделяли центрифугированием в течение 5 мин при 5000 оборотах, промывали трижды этанолом, высушивали в вакууме при 150°C в течение 4 ч. Очищенный Ni (Fe)-модифицированный Al-МСКС использовали в последующих циклах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что ИК-спектр полученных соединений по своему характеру и положению основных полос поглощения (1415, 1675, 1615 и 3415 см$^{-1}$), относящихся к колебаниям групп C=C, координированных и некоординированных – C=O и O–H соответственно, аналогичен ИК-спектрам других МСКС, полученных на основе терефталевой кислоты [21–23].

Данные рентгенофазового анализа также подтверждают образование высокоорганизованных металлсодержащих каркасных соединений. Из рис. 1 видно, что Ni-модифицированный Al-МСКС характеризуется наличием нескольких широких, хорошо разрешенных пиков в интервале 5°–50°. Доминантные пики находятся при 2θ = 8.8°, 12.5°, 15.2°, 17.9°, 25.1°, 32.7°, 44°, что характерно для многих биметаллических МСКС [24, 25]. Следует отметить, что существует только один самый интенсивный пик в области малых углов (до 10°), указывающий на наличие дегидратированной формы полученного наноматериала, имеющего в своей структуре большие поры. Пик в области 44° указывает на наличие металлического никеля [26]. Fe-модифицированный Al-МСКС имеет схожую дифрактограмму, пик в области 44.9° указывает на наличие металлического железа [27]. Пики, соответствующие

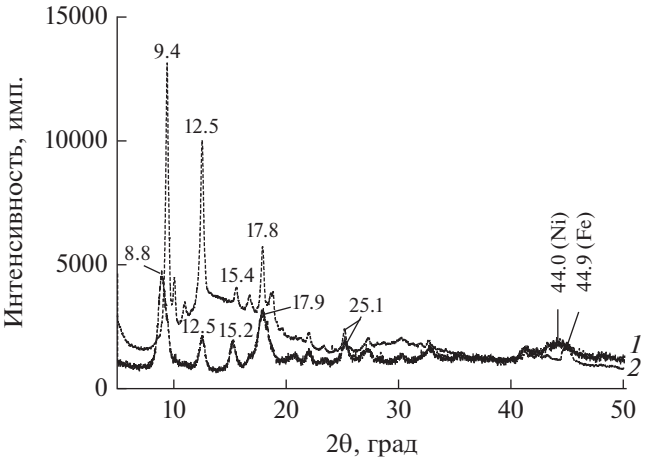


Рис. 1. Дифрактограммы Ni- (*1*) и Fe-модифицированного (*2*) Al-МСКС.

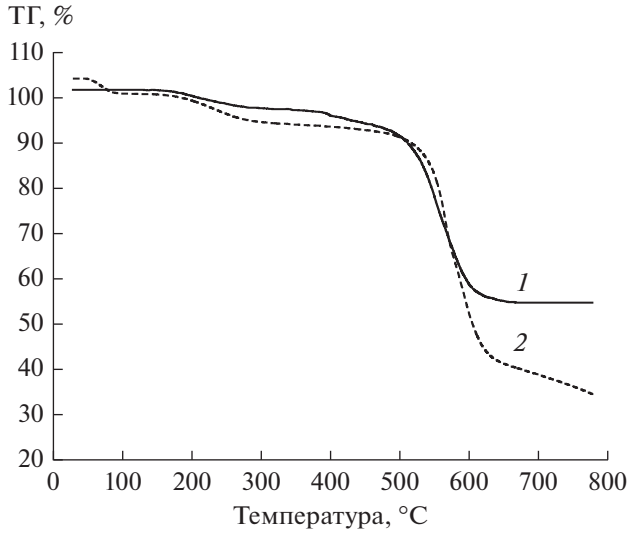


Рис. 2. Температурные зависимости изменения массы Ni- (*1*) и Fe-модифицированных (*2*) Al-МСКС.

оксиду или гидроксиду никеля (железа), отсутствуют.

Термогравиметрическим методом (рис. 2) определена термическая стабильность Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС. Как видно из рис. 2, полученные наноматериалы имеют высокую термическую стабильность, их термодеструкция протекает при температурах выше 500°C.

Результаты атомно-силовой микроскопии (**АСМ**) полученных материалов представлены на рис. 3 и 4. Как следует из рис. 3, Ni-модифицированный Al-МСКС имеет четко упорядоченную стержнеобразную структуру и состоит из достаточно однородных наночастиц, размер которых составляет ≈80–100 нм. Это согласуется с рассчитанными из данных рентгенофазового анализа

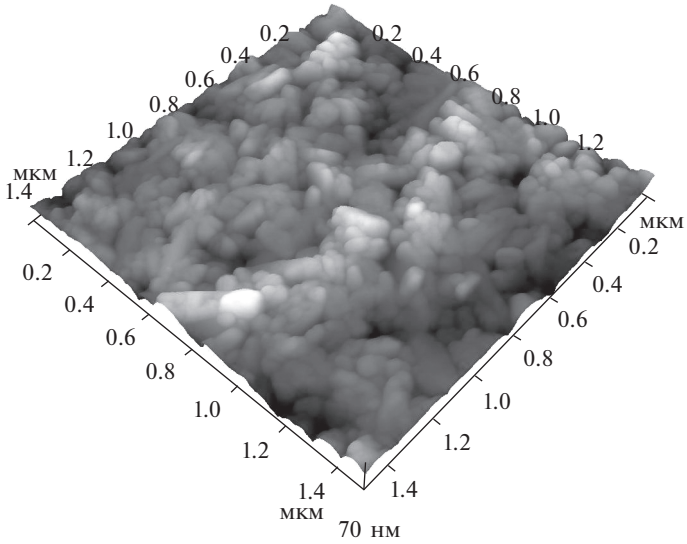


Рис. 3. Изображение АСМ агломератов Al-МСКС, содержащих кристаллиты Ni.

значениями размеров кристаллов, которые составили ≈80 нм. В то же время Fe-модифицированный Al-МСКС характеризуется бóльшим значением размеров частиц (рис. 4).

На рис. 5 представлены изотермы сорбции–десорбции N_2 и распределение пор по размерам для Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС. Результаты измерений сорбции N_2 обоими биметаллическими наноматериалами в сравнении с монометаллическим каркасным соединением представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, удельная площадь поверхности биметаллических соединений меньше, чем у монометаллического каркасного соединения, а размер пор больше, что характерно для большинства биметаллических каркасных соединений [12, 13]. Так, размер пор при нанесении никеля на Al-МСКС увеличился в 3.5 раза, при нанесении железа – в 3 раза.

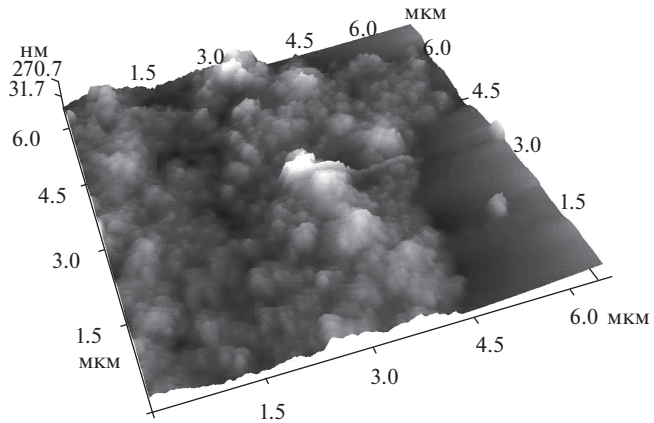


Рис. 4. Изображение АСМ агломератов Al-МСКС, содержащих кристаллиты Fe.

Каталитическая активность полученных наноматериалов изучена на примере реакции окисления азокрасителя тартразина пероксидом водорода. Установлено, что биметаллические каркасные соединения устойчивы к действию окислителя (спектр катализаторов в среде окислителя не меняется) даже при высоких концентрациях последнего. Некаталитическая реакция окисления красителя тартразина пероксидом водорода не протекает. При добавлении катализатора Ni-модифицированного Al-МСКС к реакционной смеси, состоящей из красителя и окислителя, наблюдается обесцвечивание раствора красителя, что проявляется в падении максимума поглощения при $\lambda = 484$ нм (рис. 6). Аналогичные спектральные изменения азокрасителя происходят и при использовании в качестве катализатора Fe-модифицированного Al-МСКС.

На рис. 7 приведена зависимость константы скорости окисления красителя, рассчитанной по уравнению первого порядка, от навески катализатора Ni- (кривая *1*) и Fe-модифицированных (кривая *2*) Al-МСКС. Установлено, что увеличение навески Ni-модифицированного Al-МОКС от 0.008 до 0.04 г приводит к росту константы скорости реакции в 15 раз; при использовании Fe-модифицированного Al-МСКС – в 30 раз.

Интересно, что высокий каталитический эффект биметаллических соединений проявляется даже при нанесении сверхмалых количеств атомов металлов на МСКС. Отношение количества атомов наносимого металла к количеству атомов металлсодержащего каркасного соединения составляет 0.3 : 1. В случае получения биметалличе-

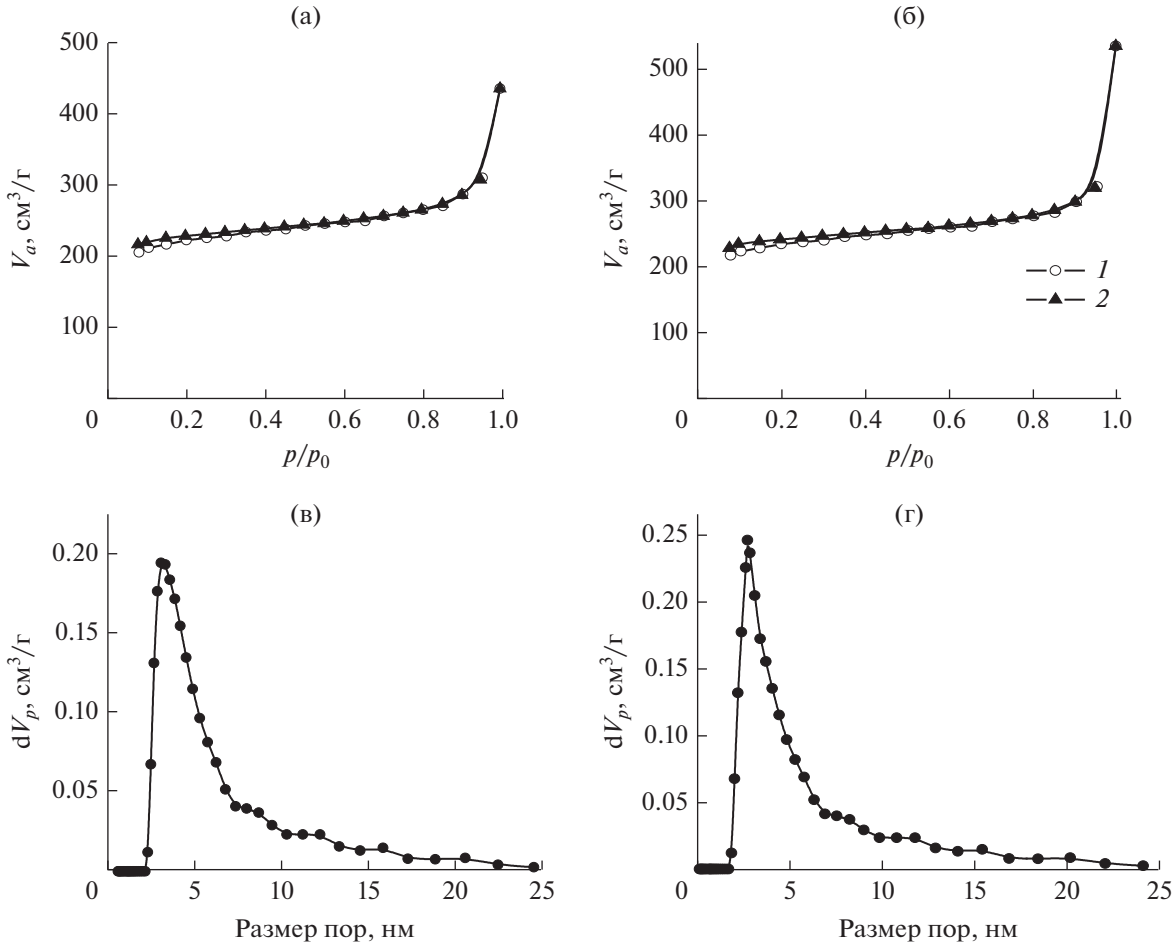


Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции N_2 (а, б) и распределение пор по размерам (в, г) для Ni-модифицированного Al-МСКС (а, в) и Fe-модифицированного Al-МСКС (б, г): *1* – изотерма сорбции N_2, *2* – изотерма десорбции N_2.

ских соединений другими известными методами количество атомов наносимого дополнительного металла в несколько раз больше.

На рис. 8 представлена зависимость скорости реакции окисления тартразина пероксидом водорода при разной концентрации последнего. Видно, что скорость реакции окисления при фиксированной навеске катализатора (Ni- (кривая *1*) или Fe-модифицированных (кривая *2*)) Al-МСКС увеличивается с ростом $[H_2O_2]$ до 0.014–0.015 моль/л; дальнейшее увеличение концентрации окислителя способствует снижению скорости окисления азокрасителя. Последнее связано, по-видимому, с образованием менее реакционноспособной частицы по сравнению с гидроксил радикалом $OH_2^{\bullet}$ в результате взаимодействия $OH^{\bullet}$ с молекулой H_2O_2:

$$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}, \quad k_1 = 2.7\times10^7 \text{ л/(моль с)} \tag{1}$$

Зависимость константы скорости реакции каталитического окисления азокрасителя пероксидом водорода при разных значениях pH представлена на рис. 9. Видно, что при переходе от кислых до сильно щелочных сред скорость реакции окисления азокрасителя уменьшается. Это можно

Таблица 2. Результаты измерений сорбции N_2 биметаллических МСКС

Образец	Площадь поверхности, м^2/г	Размер пор, нм	Объем пор, см^3/г
Ni-Al-МСКС	833.3	3.38	0.70
Fe-Al-МСКС	1150.0	2.91	0.74
Al-МСКС [20]	1195.7	0.97	0.76

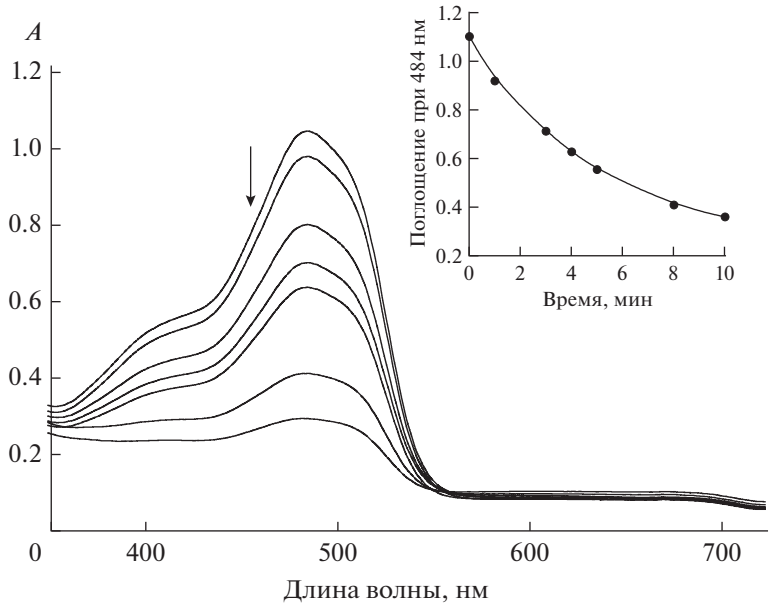


Рис. 6. Спектральные изменения красителя тартразина в процессе его каталитического окисления пероксидом водорода: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, *m*(Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.01 г, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *T* = 298 K, pH 5.4.

объяснить следующим образом. Хорошо известно, что оптимальное значение pH для образования свободных радикалов находится в диапазоне 2–3 [28]. Из-за наличия большого количества гидроксильных радикалов окисление азокрасителя тартразина протекает быстрее в кислой среде. С увеличением pH скорость депротонирования H_2O_2 возрастает. В сильно щелочных средах имеет место образование аниона HO_2^- и дезактивация гидроксил-радикала.

Для подтверждения гетерогенного характера протекания реакции окисления красителя пероксидом водорода в присутствии Ni- (Fe-)модифицированных Al-МСКС проведен следующий эксперимент. По достижении 20%-ной степени каталитического окисления азокрасителя катализатор был быстро отделен от реакционной смеси. Оставшийся раствор выдерживался при комнатной температуре в течение 8 ч, при этом периодически регистрировались электронные спектры погло-

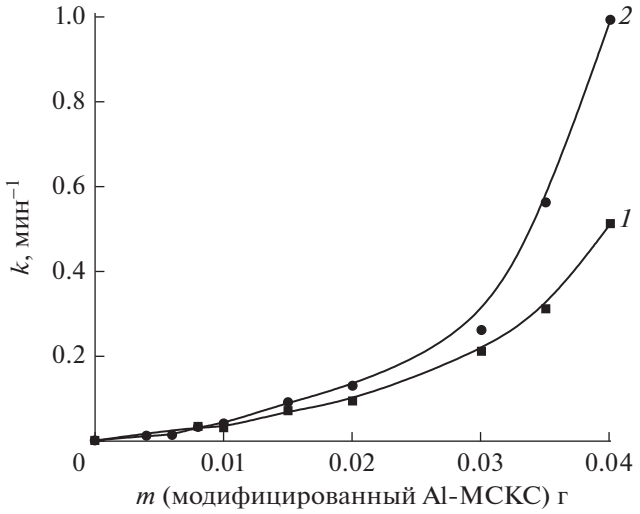


Рис. 7. Зависимости константы скорости каталитического окисления азокрасителя тартразина от навески Ni- (*1*) и Fe-модифицированных (*2*) Al-МСКС: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *T* = 298 K, pH 5.4.

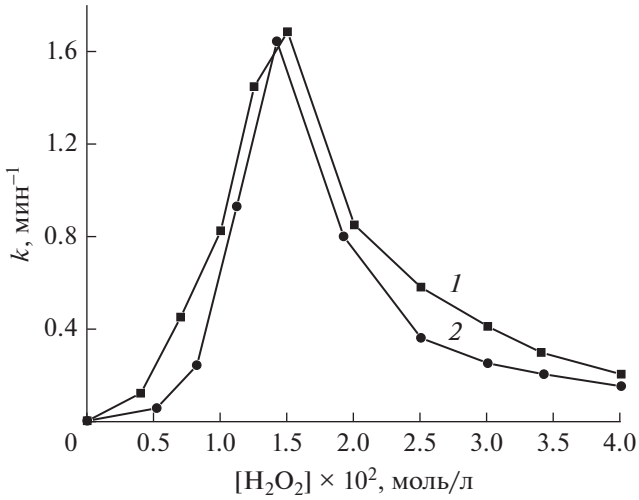


Рис. 8. Зависимости константы скорости каталитического окисления тартразина пероксидом водорода от концентрации последнего; *1* – в присутствии Ni-модифицированного Al-МСКС, *2* – Fe-модифицированного Al-МСКС: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, *m*(Fe-, Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.03 г, *T* = 298 K, pH 5.4.

щения красителя. Обнаружено, что в отсутствие катализатора реакция окисления азокрасителя не протекает.

Важным вопросом при изучении реакций, протекающих в присутствии гетерогенного катализатора, является возможность его регенерации. Влияние количества циклов регенерации на работоспособность катализатора показано на рис. 10 (на примере Ni-модифицированного Al-МСКС).

Установлено, что каталитическая активность Ni-модифицированного Al-МСКС не изменяется даже после третьего цикла. После четвертого цикла каталитическая активность Ni-модифицированного Al-МСКС снижается на 11%. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае Fe-модифицированного Al-МСКС (после четвертого цикла каталитическая активность снижается на 15%). Данные ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исходных образцов Ni- и Fe-модифицированных Al-МСКС и четырехкратно-используемых показали, что никаких изменений в структуре катализаторов не происходит.

Для доказательства участия гидроксил-радикала как окисляющего агента в исследуемой реакции изучено каталитическое окисление азокрасителя в присутствии добавки изопропилового спирта (0.2 М), взятого в качестве ловушки свободных радикалов. Установлено, что константа скорости изучаемой реакции снизилась вдвое по сравнению с таковой в отсутствие добавок изопропилового спирта. Таким образом, в реакции каталитического окисления тартразина окисляющей частицей является $OH^{\bullet}$.

На основании вышеизложенных результатов может быть предложен механизм реакции каталитического окисления тартразина пероксидом водорода, который заключается во взаимодействии между H_2O_2 и катализатором с образованием высокоактивных окислительных частиц – гидроксил-радикалов. Последние, атакуя молекулу красителя, приводят к образованию высокоактивного интермедиата, который далее разрушается до продуктов окисления по следующей схеме:

$$\text{катализатор} + H_2O_2 \rightarrow \rightarrow OH^{\bullet} + \text{катализатор}(OH^-), \quad (2)$$

$$OH^{\bullet} + \text{тартразин} \rightarrow \text{интермедиат}, \quad (3)$$

$$\text{интермедиат} \rightarrow \text{продукты окисления}, \quad (4)$$

$$\text{катализатор}\ (OH^-) + OH^{\bullet} \rightarrow \rightarrow \text{катализатор} + OH^-, \quad (5)$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O. \quad (6)$$

При одинаковых условиях проведения эксперимента каталитическая активность Fe-модифицированного Al-МСКС в реакции окисления азокрасителя тартразина выше в 2 раза по сравнению с таковой в случае использования Ni-модифицированного Al-МСКС. Вероятно, это связано с разной редокс-активностью нанесенных на поверхность Al-МСКС металлов. Очевидно, Fe-модифицированный Al-МСКС ($E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} = -0.440$ В) является более сильным восстановителем, чем Ni-модифицированный Al-МСКС ($E^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0.250$ В),

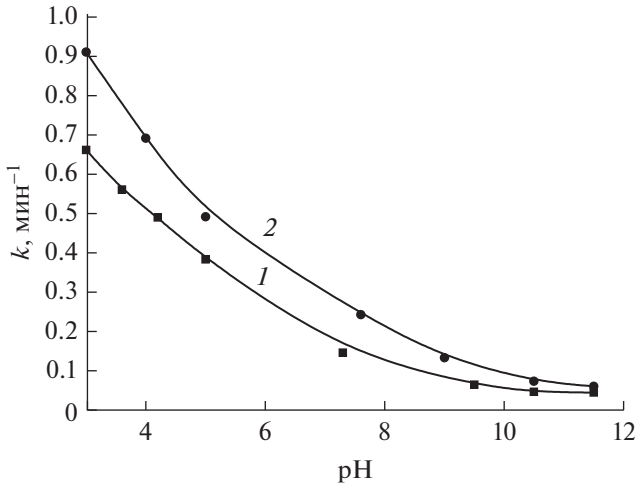


Рис. 9. Зависимости константы скорости каталитического окисления тартразина пероксидом водорода от pH; *1* – в присутствии Ni-модифицированного Al-МСКС, *2* – Fe-модифицированного Al-МСКС: $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, *m*(Fe-, Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.03 г, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *T* = 298 K.

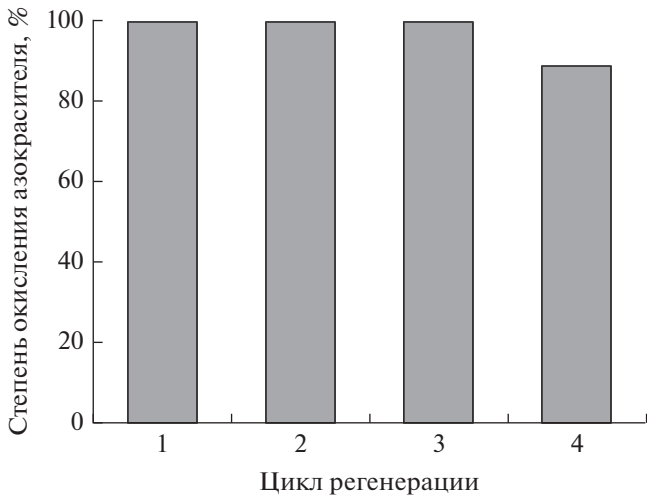


Рис. 10. Влияние количества циклов регенерации Ni-модифицированного Al-МСКС на степень каталитического окисления азокрасителя пероксидом водорода; $C_{кр} = 8 \times 10^{-5}$ моль/л, $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, *m*(Ni-модифицированный Al-МСКС) = 0.06 г, *T* = = 298 K.

поэтому он легче вступает в реакцию с пероксидом водорода, быстрее продуцируя тем самым активную окислительную частицу – гидроксил-радикал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены биметаллические каркасные соединения с использованием экологически безопасного метода магнетронного распыления – Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС. Последние охарактеризованы с использованием широкого спектра физико-химических методов: БЭТ, атомной силовой микроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии.

Установлено, что данные соединения по сравнению с монометаллическим Al-МСКС имеют более пористую структуру: размер пор при нанесении никеля на Al-МСКС увеличился в 3.5 раза, при нанесении железа – в 3 раза. В отличие от традиционных химических методов введения дополнительного металла в структуру монометаллического МСКС метод магнетронного распыления позволяет получить продукт с равномерным распределением слоя металла с регулируемой толщиной. Кроме того, существенным преимуществом данного метода является его экологическая безопасность за счет полного исключения образования химических отходов.

Изучена каталитическая активность полученных биметаллических каркасных соединений в реакции окисления азокрасителя тартразина пероксидом водорода. Установлено, что без катализатора окисление не протекает. Показано, что увеличение навески Ni-модифицированного Al-МСКС от 0.008 до 0.04 г приводит к росту константы скорости реакции, рассчитанной по уравнению первого порядка, в 15 раз; при использовании Fe-модифицированного Al-МСКС – в 30 раз. Каталитическая активность последнего в реакции окисления азокрасителя выше в 2 раза по сравнению с таковой в случае использования Ni-модифицированного Al-МСКС. Предположено, что это связано с разной редокс-активностью нанесенных на поверхность Al-МСКС дополнительных металлов.

Показано, что при переходе от кислых до сильно щелочных сред скорость реакции каталитического окисления красителя уменьшается. Последнее связано, по-видимому, с депротонированием H_2O_2, образованием аниона HO_2^- и дезактивацией гидроксил-радикала.

Выявлено, что Ni- и Fe-модифицированные Al-МСКС сохраняют высокую каталитическую активность даже после четырехкратного использования без каких-либо изменений в структуре.

Предложен механизм окисления азокрасителя пероксидом водорода в присутствии полученных металлокомплексов.

Таким образом, полученные биметаллические каркасные соединения могут быть рекомендованы к использованию в качестве эффективных и легко регенерируемых катализаторов реакции окисления (деструкции) органических красителей в кислых и нейтральных средах, а значит, деколоризации окрашенных сточных вод пищевой, косметической, фармацевтической и других отраслей промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glover T.G., Mu B.* Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and Applications. N.Y.: CRC Press, 2018. 542 p.
2. *Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. et al.* Metal-Organic Framework Structures: Adsorbents for Natural Gas Storage // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 9. P. 925–978. https://doi.org/10.1070/RCR4873
3. *Liu J., Chen L., Cui H., Zhang L., Su C.-Y.* Applications of Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6011–6061. https://doi.org/10.1039/x0xx00000x
4. *Wang L., Zheng M., Xie Z.* Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A conventional Platform with New Promise // J. Mater. Chem. B. 2018. V. 6. № 5. P. 707–717. https://doi.org/10.1039/C7TB02970E
5. *Jiao L., Seow J.Y.R., Skinner W.S., Wang Z.U., Jiang H.-L.* Metal–Organic Frameworks: Structures and Functional Applications // Mater. Today. 2018. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038
6. *Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.* Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization // Russ. Chem Rev. 2016. V. 85. № 3. P. 280–307. https://doi.org/10.1070/RCR4554
7. *Ertas I.E., Gulcan M., Bulut A., Yurderi M., Zahmakiran M.* Metal-Organic Framework (MIL-101) Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Highly Efficient Catalytic Material in the Phenol Hydrogenation // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 226. P. 94–103. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.048
8. *Tanabe K.K., Cohen S.M.* Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 2. P. 498–519. https://doi.org/10.1039/c0cs00031k
9. *Kou W.-T., Yang C.-X., Yan X.-P.* Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks for Chiral Gas Chromatography // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 37. P. 17861–17866. https://doi.org/10.1039/C8TA06804F
10. *Mandal S., Natarajan S., Mani P., Pankajakshan A.* Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications // Adv. Funct. Ma-

ter. 2020. V. 30. № 44.
https://doi.org/10.1002/adfm.202006291

11. *Smith S.J.D., Ladewig B.P., Hill A.J., Lau C.H., Hill M.R.* Post-Synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks that Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 7823–7829.
https://doi.org/10.1038/srep07823
12. *Yin Z., Wan S., Yang J. et al.* Recent Advances in Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks: New Types and Tandem Reactions // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 500–512.
https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.015
13. *Yang S., Peng L., Sun D.T.* A New Post-Synthetic Polymerization Strategy Makes Metal–Organic Frameworks More Stable // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 17. P. 4542–4549.
https://doi.org/10.1039/C9SC00135B
14. *Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А., Титов В.А.* Модифицирование текстильных материалов нанесением нанопокрытий методом магнетронного ионно-плазменного распыления // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55. № 3. С. 7–13.
15. *Li N., Lu W., Pei K., Yao Y., Chen W.* Formation of High-Valent Cobalt-Oxo Phthalocyanine Species in a Cellulose Matrix for Eliminating Organic Pollutants // Appl. Catal. B: Environ. 2015. № 163. P. 105–112.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.056
16. *Luo M., Lv L., Deng G., Li X., Xu A.* The Mechanism of Bound Hydroxyl Radical Formation and Degradation Pathway of Acid Orange II in Fenton-like Co^{2+}–HCO_3-System // Appl. Catal. A: General. 2014. № 469. P. 198–205.
https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.045
17. *Guo F., Xu J.Q., Jun L.* Kinetics Studies for Catalytic Oxidation of Methyl Orange over the Heterogeneous Fe/Beta Catalysts // Adv. Mater. Res. 2013. № 807–809. P. 361–364.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.807-809.361
18. *Qin L., Zhang G., Fan Z., Guo X., Liu M.* Templated Fabrication of Hierarchically Porous Fe–Ti Bimetallic Solid Superacid for Efficient Photochemical Oxidation of Azo Dyes under Visible Light // Chem. Eng. J. 2014. № 244. P. 296–306.
https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.082
19. *Cheng G., Huang X., Zhang H., Hu Y., Kan C.* Preparation of P(St-co-MAA)/CeO_2 Composite Microspheres Via Surface Carboxyl Oxidation Followed by in situ Chemical Deposition of CeO_2 and their Catalytic Application on Oxidative Degradation of Methyl Orange // RSC Adv. 2014. V. 49. № 55. P. 29042–29049.
https://doi.org/10.1039/C4RA01360C
20. *Власова Е.А., Найденко Е.В., Кудрик Е.В., Макарова А.С., Макаров С.В.* Эффективный метод синтеза алюмо- и цинксодержащих металлоорганических каркасных соединений // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 284–288.
https://doi.org/10.1134/S0020168515020181
21. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry. 6th ed. New York: Wiley& Sons. 2009. 424 p.
22. *Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G.* A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration // Chem. Eur. J. 2004. № 10. P. 1373–1382.
https://doi.org/10.1002/chem.200305413
23. *Liu J., Zang F., Zou X., Yu G., Zhao N., Fan S., Zhu G.* Environmentally Friendly Synthesis of Highly Hydrophobic and Stable MIL-53 MOF Nanomaterials // Chem. Commun. 2013. № 49. P. 7430–7432.
https://doi.org/10.1039/C3CC42287A
24. *Rösler C., Esken D., Wiktor C., Kobayashi H.* Encapsulation of Bimetallic Nanoparticles into a Metal-Organic Framework: Preparation and Microstructure Characterization of Pd/Au@ZIF-8 // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. № 32. P. 5514–5521.
https://doi.org/10.1002/ejic.201402409
25. *Gotthardt M.A., Schoch R., Wolf S., Bauer M., Kleist W.* Synthesis and Characterization of Bimetallic Metal-Organic Framework Cu–Ru-BTC with HKUST-1 Structure // Dalton Trans. 2015. № 44. P. 2052–2056.
https://doi.org/10.1039/c4dt02491e
26. *Dhanya I., Sasi B.* A study on the Thermodynamics of Grain Growth in R.F. Magnetron Sputtered NiO thin Films // J. Coat. 2013. V. 2013. P. 1–6.
https://doi.org/10.1155/2013/981515
27. *Smirnov A., Hausner D., Laffers R., Schoonen M.* Abiotic Ammonium Formation in the Presence of Ni–Fe Metals and alloys and its Implications for the Hadean Nitrogen Cycle // Geochem. Trans. 2008. V. 9. № 5. P. 1–20.
https://doi.org/10.1186/1467-4866-9-5
28. *Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zaval A., Abdehdi R.* Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Degradation of Indigo Carmine in Acidic Aqueous Medium // Appl. Catal. B: Environ. 2006. № 67. P. 93–104.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.020

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 388–392

УДК 544.778.4:546.65'72

СИНТЕЗ, СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО КАДМИЕМ

© 2021 г. Е. И. Копейченко[1, *], И. Я. Миттова[1], Н. С. Перов[2], А. Т. Нгуен[3], В. О. Миттова[4], Ю. А. Алехина[2], В. Фам[5]

[1]Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

[3]Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, 700000 Vietnam

[4]Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, ул. Студенческая, 10, Воронеж, 394036 Россия

[5]Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, 550000 Vietnam

*e-mail: kopejchenko00@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г.
После доработки 25.11.2020 г.
Принята к публикации 27.11.2020 г.

Методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при 950°C в течение 1 ч синтезированы нанокристаллические порошки $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2), характеризующиеся узкой областью гомогенности x_{max} = 0.09 (ЛРСМА, РФА). Введение катионов Cd^{2+} приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов от 10–70 нм для x = 0 до 5–60 нм для x = 0.1 (ПЭМ). Синтезированные нанокристаллы проявляют свойства ферримагнетиков.

Ключевые слова: нанокристаллы, феррит лантана, кадмий, допирование, совместное осаждение

DOI: 10.31857/S0002337X21040072

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой перовскита типа ABO_3 (где A – редкоземельные элементы, такие как La, Y; B – переходные металлы, а также Ga, In) привлекают особое внимание благодаря многообразию свойств материалов на их основе, что позволяет использовать их в роли катализаторов, сенсоров, для изготовления устройств магнитной записи информации и создания современных устройств спинтроники [1–6].

$LaFeO_3$ является антиферромагнитным изолятором *G*-типа [7, 8], уменьшение размера его частиц до 16 нм способствует переходу материала в суперпарамагнитное состояние [9]. Допирование некоторыми двухзарядными катионами совместным осаждением описано в работах [10–12], где показано, что допирование катионами Ca^{2+} и Sr^{2+}, ионный радиус которых незначительно превышает ионный радиус La^{3+}, приводит к уменьшению размера частиц, удельной намагниченности и коэрцитивной силы.

В [13] установлено увеличение удельной намагниченности образцов в магнитном поле при замещении катионов лантана ионами Ca^{2+}, а для нанокристаллов $LaFeO_3$, допированных стронцием, показано увеличение намагниченности материала при введении допанта. Аналог стронция – кадмий – как по своим физико-химическим характеристикам, так и в соответствии с ионным радиусом по правилу Гольдшмидта может встраиваться на место лантана (0.095 нм для Cd^{2+} и 0.104 нм для La^{3+}) [14].

Для синтеза наноразмерных частиц используют различные методы, среди которых особое место занимает золь–гель-метод, отличающийся возможностью получения гомогенных по составу продуктов с узким распределением частиц по размеру, высокой технологичностью и низкой энергоемкостью процесса [15–17].

Целью работы стали синтез нанокристаллических порошков на основе $LaFeO_3$ золь–гель-методом, определение влияния степени допирования Cd^{2+} на размер частиц, состав и магнитные свойства образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали следующие реактивы: $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ “х. ч.”, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ “х. ч.”, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ “ч.”;

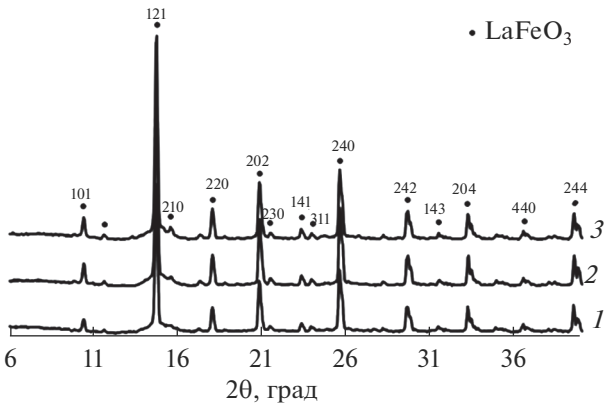


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $La_{1-x}Cd_xFeO_3$, полученных золь–гель-методом, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин: $x = 0$ (*1*), 0.05 (*2*), 0.1 (*3*).

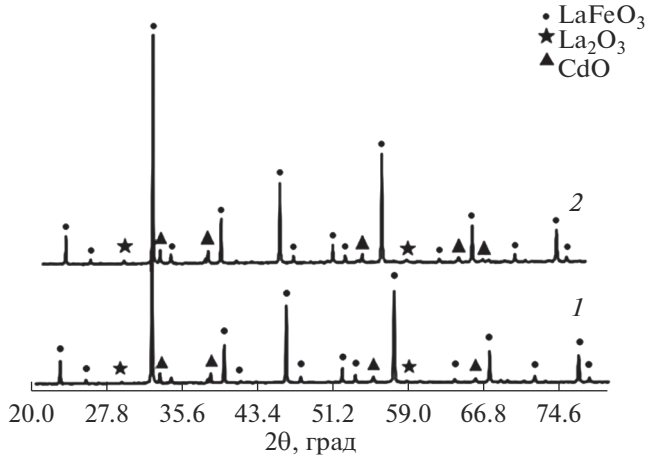


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $La_{1-x}Cd_xFeO_3$, полученных золь–гель-методом, после отжига при температуре 950°C в течение 60 мин: $x = 0.15$ (*1*), 0.2 (*2*).

KOH "х. ч.". К 350 мл кипящей воды при перемешивании по каплям через делительную воронку добавляли 50 мл 0.05 М раствора исходных солей: нитрата лантана, железа и кадмия. После введения солей кипячение продолжали еще 4–5 мин, при этом раствор приобретал коричнево-красный цвет. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Затем так же по каплям добавляли осадитель – мольный раствор гидроксида калия (KOH), аналогично [18].

Образовавшийся осадок фильтровали на вакуум-фильтре и высушивали при комнатной температуре, после чего отжигали в муфельной печи при температуре 950°C в течение 60 мин. Такой режим отжига был выбран на основе результатов работы [19].

Фазовый состав синтезированных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) (дифрактометры ДРОН-3 (MoK_α-излучение, $\lambda = 0.71075$ Å, $2\theta = 6°–40°$), Thermo ARL X'tra (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.54018$ Å, $2\theta = 20°–70°$)). Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) (CarlZeiss LIBRA 120). Реальный количественный элементный состав устанавливали локальным рентгеноспектральным микроанализом (**ЛРСМА**) (JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250).

Магнитные свойства образцов измеряли на вибрационном магнитометре LakeShore (модель 7407). Образцы для исследования готовили следующим образом: взвешивали на аналитических весах пробы порошков массой 15–30 мг, запаковывали в микропакет из полиэтиленфталата таким образом, что размеры получившегося образца не превышали 4 × 6 × 0.5 мм. Соответствующий пакет закрепляли на держателе магнитометра с помощью клея БФ-6. Низкотемпературные измерения проводили в продувном азотном криостате марки 7401BA. Внешнее поле прикладывали в плоскости образца для минимизации влияния размагничивающего фактора. Калибровку магнитометра вели по никелевому эталону с магнитным моментом 5.92 мА м^2 в поле 398 кА/м. Отдельно измерялся сигнал от пустого микропакета со штоком, который затем вычитался из сигнала с образцом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1) образцы феррита лантана номинального состава $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ ($x = 0$, 0.05, 0.1), отожженные при 950°C в течение 60 мин, являются однофазными продуктами, все пики соответствуют эталонной дифрактограмме $LaFeO_3$ с орторомбической структурой (номер карты 15-0148) [20].

В образцах $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ ($x = 0.15$, 0.2) (рис. 2) присутствуют: основная фаза – $LaFeO_3$ (15-0148) [20] и примесные – CdO (05-0640) и La_2O_3 (05-0602) [20].

Для определения параметров кристаллической решетки использовали программу UnitCellWin. Расчет проводили по известным индексам d_{hkl}. Зависимость параметров элементарной ячейки от номинального содержания кадмия в образцах $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ представлена в табл. 1. Видно, что при увеличении степени допирования объем элементарной ячейки убывает, что обусловлено введением допанта с меньшим значением ионного радиуса ($r(Cd^{2+}) = 0.095$ нм) по сравнению с катионом La^{3+} ($r(La^{3+}) = 0.104$ нм).

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения порошков $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ ($x = 0$, 0.05, 0.1), синтезированных методом соосаждения. На микрофо-

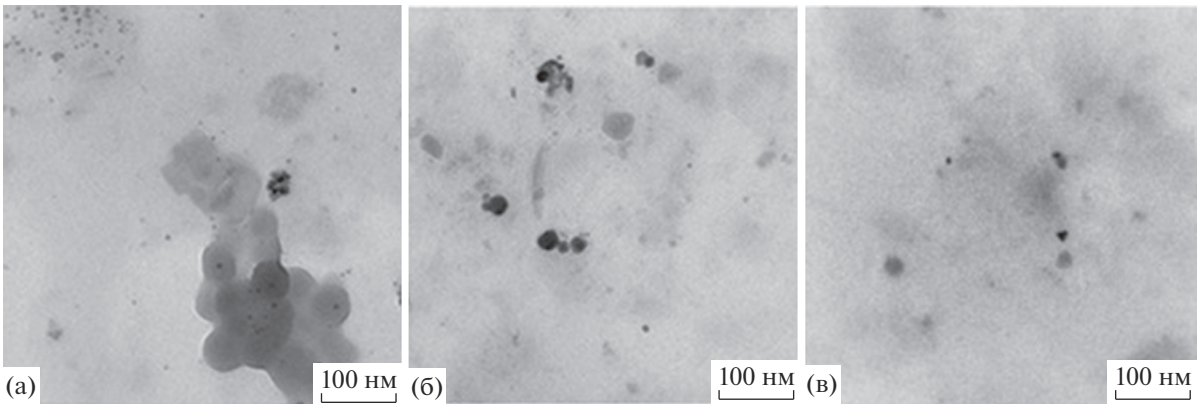


Рис. 3. ПЭМ-изображения порошков $LaFeO_3$ (а), $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ (б) и $La_{0.9}Cd_{0.1}FeO_3$ (в) после отжига при 950°C в течение 60 мин.

тографиях видно, что частицы феррита лантана имеют сферическую или овальную форму. Диаметр нанокристаллитов $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ лежит в пределах 10–70 нм. Большой разброс значений $D_{ср}$ связан со склонностью к агломерации частиц в процессе золь–гель-синтеза. Образование агломератов может быть вызвано и недостаточным диспергированием в процессе пробоподготовки.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (Å) нанокристаллов $La_{1-x}Cd_xFeO_3$, синтезированных методом совместного осаждения, после отжига при 950°C в течение 60 мин

x	0	0.05	0.1
a	5.5585	5.5580	5.5571
b	7.8571	7.8558	7.8551
c	5.5567	5.5546	5.5542
Объем, Å^3	242.68	242.51	242.48

Небольшая выборка наночастиц на имеющихся фотографиях не позволяет построить гистограмму распределения по размерам. В исследуемых нанопорошках могут быть и существенно бóльшие частицы, которые не попадают в поле наблюдений из-за особенностей подготовки образцов для ПЭМ-анализа, на что, например, обращалось внимание в работе [21].

Результаты элементного анализа однофазных образцов $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ представлены в табл. 2. Анализ табл. 2 показывает увеличение реального содержания катионов Cd^{2+} при увеличении номинальной степени допирования, количество кадмия немного меньше теоретически возможного, максимальное реальное содержание допанта $x_{реал}$ = = 0.09 (ЛРСМА, РФА).

Из результатов измерения магнитных свойств (табл. 3, рис. 4, 5) синтезированных образцов феррита лантана, допированного Cd^{2+}, следует,

Таблица 2. Результаты ЛРСМА образцов $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ (x = 0, 0.05, 0.1), синтезированных золь–гель-методом, после отжига при 950°C в течение 60 мин

Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат. %				Реальный состав образцов
	La	Cd	Fe	O	
$LaFeO_3$	18.66	0	21.34	60	$La_{0.96}FeO_{2.8}$
$La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$	18.68	0.76	20.72	59.85	$La_{0.9}Cd_{0.04}FeO_{2.89}$
$La_{0.9}Cd_{0.1}FeO_3$	18.01	1.83	20.49	59.66	$La_{0.88}Cd_{0.09}FeO_{2.91}$

Таблица 3. Магнитные характеристики порошков номинального состава $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ (отжиг при температуре 950°C, 60 мин), измеренные при 300 и 100 K

x	J (100 K), А м^2/кг	H_c (100 K), кА/м	J (300 K), А м^2/кг	H_c (300 K), кА/м
0	0.095	3.48	0.104	1.07
0.05	0.240	3.0	0.159	2.11
0.1	0.270	2.95	0.183	3.50
0.15	0.373	3.42	0.185	3.34
0.2	0.544	4.56	0.235	2.27

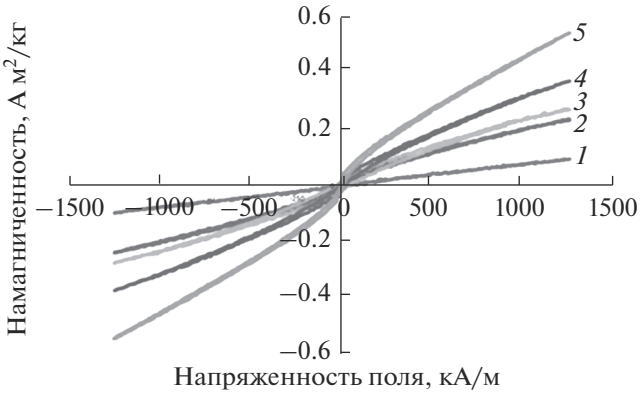


Рис. 4. Петли гистерезиса порошков номинального состава $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ (отжиг при температуре 950°C, 60 мин) при 100 K: $x = 0$ (*1*), 0.05 (*2*), 0.1 (*3*). 0.15 (*4*), 0.2 (*5*).

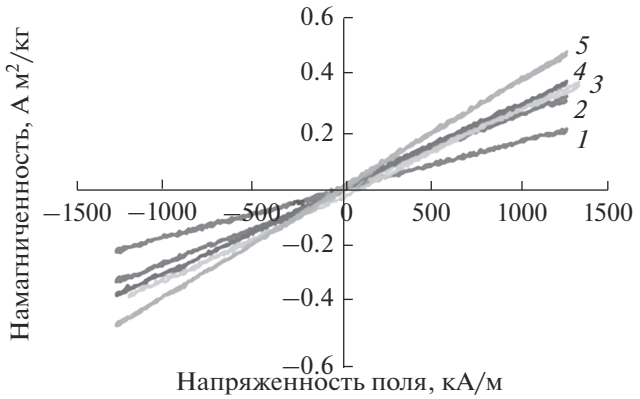


Рис. 5. Петли гистерезиса порошков номинального состава $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ (отжиг при температуре 950°C, 60 мин) при 300 K: $x = 0$ (*1*), 0.05 (*2*), 0.1 (*3*). 0.15 (*4*), 0.2 (*5*).

что с увеличением содержания кадмия их удельная намагниченность в поле 1270 кА/м (при $T = 300$ K) возрастает от 0.104 А м²/кг для $x = 0$ до 0.235 А м²/кг для $x = 0.2$ (рис. 5). Охлаждение исследуемых проб до 100 K приводит к уменьшению J (намагниченность в максимальном поле) для недопированного образца (такое поведение характерно для скомпенсированных антиферромагнетиков) до 0.095 А м²/кг (рис. 4).

Введение Cd^{2+} в $LaFeO_3$ увеличивает не только намагниченность в поле, но и начальную магнитную восприимчивость образцов (рис. 5). Увеличение намагниченности нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, скорее всего, обусловлено изменением валентного состояния железа (образование иона Fe^{4+} при замещении La^{3+} на двухзарядный катион для компенсации заряда), а также искажением кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов La^{3+} и допанта. Полевые зависимости намагниченности в этом случае носят гистерезисный характер, характерный для нескомпенсированных антиферромагнетиков (ферримагнетиков), в то время как недопированный $LaFeO_3$, синтезированный тем же способом, проявляет свойства скомпенсированного антиферромагнетика. Магнитного насыщения в поле до 1270 кА/м образцы не достигают.

Таким образом, допирование феррита лантана двухвалентными катионами кадмия приводит к образованию материалов, проявляющих различные магнитные свойства, что позволяет рассматривать возможность их применения для изготовления различных устройств, в том числе хранения информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы нанопорошки $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) с использованием в качестве осадителя водного раствора гидроксида калия с последующим отжигом при 950°C в течение 60 мин. По данным элементного анализа (ЛРСМА) установлен максимальный реальный предел допирования феррита лантана кадмием $x_{реал} = 0.09$, что соответствует $x_{ном} = 0.1$. При $x > 0.1$ нарушается область гомогенности и формируются неоднофазные образцы, содержащие CdO и La_2O_3 (РФА). Установлено, что введение ионов кадмия в решетку феррита лантана приводит к уменьшению диаметра кристаллитов от 10–70 нм для $x = 0$ до 5–60 нм для $x = 0.1$ (ПЭМ). Введение Cd^{2+} в решетку $LaFeO_3$ приводит к формированию ферримагнитных нанокристаллов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90048 Аспиранты.

Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКПНО ВГУ и кафедры магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова за счет средств Программы развития МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haye E., Capon F., Barrat S., Boulet P., Andre E., Carteret C., Bruyere S.* Properties of Rare-Earth Orthoferrites Perovskite Driven by Steric Hindrance // J. Alloys Compd. 2016. V. 657. P. 631–638. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.135
2. *Markova-Velichkova M., Lazarova T., Tumbalev V., Ivanov G., Kovacheva D., Stefanov P., Naydenov A.* Complete Oxidation of Hydrocarbons on $YFeO_3$ and $LaFeO_3$ Catalysts // Chem. Eng. J. 2013. V. 231. P. 236–244. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.029
3. *Yuan X., Sun Y., Xu M.* Effect of Gd Substitution on the Structure and Magnetic Properties of $YFeO_3$ Ceramics //

J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 362–366. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.042

4. *Zhang Y., Yang J., Xu J., Gao Q., Hong Z.* Controllable Synthesis of Hexagonal and Orthorhombic $YFeO_3$ and Their Visible-Light Photocatalytic Activities // Mater. Lett. 2012. V. 81. P. 1–4. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.080
5. *Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г.* Физико-химические основы синтеза магнитогранулированных структур полупроводник-ферромагнетик на примере $A^{II}GeAs_2$, где A^{II} – Zn, Cd // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920–926. https://doi.org/10.1134/S0020168519090061
6. *Новоторцев В.М., Палкина К.К., Михайлов С.Г., Молчанов А.В., Очертянова Л.И., Маренкин С.Ф.* Синтез и структура монокристаллов $CdGeAs_2$, легированных Mn // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 519–522. https://doi.org/10.1007/s10789-005-0149-2
7. *Lee W.-Y., Yun H.J., Yoon J.-W.* Characterization and Magnetic Properties of $LaFeO_3$ Nanofibers Synthesized by Electrospinning // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 320–324. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.191
8. *Sendil K.A., Manivel R.M., Bhatnagar A.K.* Surface Driven Effects on Magnetic Properties of Antiferromagnetic $LaFeO_3$ Nanocrystalline Ferrite // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 11. P. 113912–1–113912–7. https://doi.org/10.1063/1.4896191
9. *Phokha S., Pinitsoontorn S., Maensiri S., Rujirawat S.* Structure, Optical and Magnetic Properties of $LaFeO_3$ Nanoparticles Prepared by Polymerized Complex Method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2014. V. 71. № 2. P. 333–341. https://doi.org/10.1007/s10971-014-3383-8
10. *Kundu S.K., Rana D.K., Banerjee A., Das D., Basu S.* Influence of Manganese on Multiferroic and Electrical Properties of Lanthanum Ferrite Nanoparticles // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 8. P. 085032–1–085032–17. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1db6
11. *Nguyen A.T., Knurova M.V., Nguyen T.M., Mittova V.O., Mittova I.Ya.* Synthesis and the Study of Magnetic Characteristics of Nano $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ by Co-Precipitation Method // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. № 5. P. 692–702.
12. *Lin Q., Xu J., Yang F., Yang X., He Y.* The Influence of Ca Substitution on $LaFeO_3$ Nanoparticles in Terms of Structural and Magnetic Properties // J. Appl. Biomater. Funct. Mater. 2018. V. 16 (1S). P. 17–25. https://doi.org/10.1177/2280800017753948
13. *Нгуен А.Т., Миттова В.О., Миттова И.Я., Динь В.Т.* Синтез нанопорошков $La_{1-x}Sr(Ca)_xFeO_3$ (x = 0; 0.1; 0.2; 0.3) золь–гель методом // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 1. С. 56–60.
14. *Третьяков Ю.Д.* Неорганическая химия. Т. 3. М.: Академкнига, 2007. 352 с.
15. *Sutka A., Mezinskis G.* Sol–Gel Auto-Combustion Synthesis of Spinel-Type Ferrite Nanomaterials // Front. Mater. Sci. 2012. V. 6. № 2. P. 128–141. https://doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3
16. *Zhang W., Fang C., Yin W., Zeng Y.* One-Step Synthesis of Yttrium Orthoferrite Nanocrystals via Sol–Gel Auto-Combustion and Their Structural and Magnetic Characteristics // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 137. № 3. P. 877–883. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.10.029
17. *Shen H., Xu J., Wu A.* Preparation and Characterization of Perovskite $ReFeO_3$ Nanocrystalline Powders // J. Rare Earths. 2010. V. 28. № 3. P. 416–419. https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60124-1
18. *Динь В.Т., Миттова В.О., Альмяшева О.В., Миттова И.Я.* Синтез и магнитные свойства нанокристаллического $Y_{1-x}Cd_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.2$) // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1251–1256. https://doi.org/10.1134/s0020168511100037
19. *Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Альмяшева О.В., Кириллова С.А., Гусаров В.В.* Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 6. Р. 992–998. https://doi.org/10.1134/s1087659608060138
20. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. – 1997.
21. *Almjasheva O.V.* Heat-Stimulated Transformation of Zirconium Dioxide Nanocrystals Produced under Hydrothermal Conditions // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 5. P. 697–703. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-5-697-703

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 393–397

УДК 548.0534

АКУСТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $LiBi(MoO_4)_2$

© 2021 г. М. М. Мазур[1], А. А. Павлюк[2], А. В. Рябинин[1, *]

[1]ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений, корп. 11, Менделеево, Московская обл., 141570 Россия

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ryabinin.nn@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.11.2020 г.
После доработки 20.11.2020 г.
Принята к публикации 24.11.2020 г.

Выполнены исследования акустических и оптических свойств кристалла $LiBi(MoO_4)_2$, выращенного низкоградиентным методом Чохральского. Измерена полная матрица модулей упругости и исследовано затухание ультразвука в диапазоне частот 40–170 МГц при распространении вдоль оси Z кристалла. Измерены показатели преломления в видимом и ближнем ИК-диапазоне и по формуле Зельмейера получена их спектральная зависимость. Сделаны выводы о перспективах использования кристалла для создания АОМ.

Ключевые слова: акустооптические модуляторы, молибдат $LiBi(MoO_4)_2$, модули упругости

DOI: 10.31857/S0002337X21040096

ВВЕДЕНИЕ

Акустооптические модуляторы (**АОМ**), предназначенные для управления лазерным излучением, широко используются в различных устройствах и системах: для модуляции добротности резонаторов лазеров [1], в системах передачи информации [2], в системах стабилизации частоты эталонов времени [3] и многих других. Так как для различных применений требуются АОМ с разными характеристиками, то в результате для их создания приходится использовать различные стекла и кристаллы. Наиболее широко используемым материалом для создания ячейки АОМ является парателлурит. Для ряда применений АОМ используются силикатные и халькогенидные стекла, плавленый и кристаллический кварц, KGW, германий и другие материалы. Критериями при выборе материала при создании АОМ служат их стоимость, спектральный диапазон пропускания, акустооптическая эффективность, лучевая стойкость, затухание ультразвуковой волны.

При низких уровнях интенсивности светового пучка важнейшим параметром при выборе материала является акустооптическая эффективность материала M_2. Особенно важно большое значение M_2 в случае использования АОМ в ИК-области, так как эффективность акустооптического взаимодействия обратно пропорционально квадрату длины волны оптического излучения. Использование халькогенидных стекол, у которых M_2 на порядок больше, чем у парателлурита, обеспечивает радикальное уменьшение управляющей мощности. Однако халькогенидные стекла обладают и значительным затуханием ультразвуковой волны, что делает затруднительным их применение на частотах более нескольких десятков МГц. Для ряда применений в качестве материла ячейки АОМ привлекательным является кристалл $LiBi(MoO_4)_2$, у которого M_2 существенно больше, чем у парателлурита, а затухание ультразвука меньше, чем у халькогенидного стекла As_2S_3 [4–7].

Целью настоящей работы является получение более полной информации об оптических и упругих свойствах кристалла $LiBi(MoO_4)_2$, достаточной для разработки АО модуляторов ИК-диапазона и работающих на ультразвуковых частотах 100–200 МГц. Исследуемый кристалл $LiBi(MoO_4)_2$ был выращен низкоградиентным методом Чохральского [8, 9].

ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Выполнены измерения полной матрицы модулей упругости кристалла $LiBi(MoO_4)_2$ и определено затухание продольной ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении оси Z кристалла. Полная матрица модулей упругости определялась следующим образом. Сначала измерялись скорости звука в нескольких кристаллофизических направлениях, затем обратным решением уравнений Кристофеля определялись модули упругости [10].

Таблица 1. Результаты измерения скоростей

Направление	[001]	[110]	[100]	[101]
Размер, см	1.450	0.9745	1.296	0.9327
Скорости, км/с	$v_1 = 3.455$	$v_4 = 4.028$	$v_7 = 4.109$	$v_{10} = 3.575$
	v_2*	$v_5 = 2.132$	$v_8 = 1.978$	$v_{11} = 1.806$
	v_3*	$v_6 = 1.683$	$v_9 = 1.684$	$v_{12} = 2.142$

* v_2 и v_3 не измерялись, они равны v_6 и v_9 вследствие симметрии кристалла.

Таблица 2. Модули упругости кристалла $LiBi(MoO_4)_2$

νh	11	12	13	16	33	44	66
$\lambda_{\nu h}$	16.718	7.2316	5.133	–1.4545	11.928	2.832	4.0754
$C_{\nu h}$	94.62	40.93	29.05	–8.23	67.51	16.03	23.07
$C_{\nu h}$ [12]	94.67	40.03	29.55	–9.17	67.87	15.91	23.23

Скорость звуковых волн измеряли фазоимпульсным методом [11] на плоскопараллельных ориентированных образцах. Были измерены скорости звука в четырех кристаллофизических направлениях. Частоты резонансов измерялись на частотах от 50 до 90 МГЦ в диапазоне около 30 МГц для продольных волн и в диапазоне около 15 МГц для сдвиговых волн. Точность измерения скоростей около 0.1%, точность ориентировки образцов кристалла около 5'. Результаты измерений скоростей представлены в табл. 1.

Симметрия кристаллов $4/m$, к которой принадлежит $LiBi(MoO_4)_2$, позволяет непосредственно вычислить из измеренных скоростей звука только два тензора модулей упругости $C_{33} = \rho v_1^2$ и $C_{44} = C_{55} = \rho v_6^2$. Остальные 5 модулей находятся из решения систем квадратных и кубических уравнений. Практически для определения матрицы модулей упругости удобнее вычислять и пользоваться приведенными модулями упругости $\lambda_{\nu h} = C_{\nu h}/\rho$, т.к. в этом случае нет необходимости использовать плотность кристалла и уравнения менее громоздкие. Для приведенных тензоров модулей упругости $\lambda_{\nu h}$ из уравнений Кристоффеля и измеренных значений скоростей можно записать 7 уравнений и для измеренных скоростей составить 16 комбинаций разрешаемых систем уравнений для нахождения модулей λ_{11}, λ_{12}, λ_{13}, λ_{16}, λ_{66}. Для определения знака модуля λ_{16} необходимо выполнить дополнительные измерения значений скоростей в направлении между [110] и [100]. Знак модуля λ_{16} и значение плотности кристалла $\rho = 5.66$ г/см^3 заимствованы из работы [12]. Значения полученных модулей представлены в табл. 2. Для сравнения там же приведены модули упругости, полученные в работе [12].

Так как точность измерения скоростей в нашей работе и работе [12] одинакова, возможно, небольшое расхождения в величинах модулей упругости связано или с технологией роста кристаллов, или с погрешностями в ориентации исследуемых образцов. Различие в полученных величинах $C_{\nu h}$ не существенно для разработки АОМ.

С использованием полученных модулей упругости были рассчитаны скорости ультразвуковых волн в трех кристаллофизических плоскостях. Результаты расчетов представлены на рис. 1. Точками на диаграммах обозначены экспериментальные значения скоростей.

Так как наибольшая акустооптическая эффективность на продольной ультразвуковой волне в кристалле $LiBi(MoO_4)_2$ реализуется при распространении звука вдоль оси Z кристалла [6], то для данного направления важно знать величину затухания звука. Для определения частотной зависимости затухания ультразвуковой волны мы измеряли изменение эффективности акустооптической дифракции при распространении ультразвуковой волны на расстояние 1 см для различных частот ультразвуковой волны в диапазоне от 40 до 170 МГц. Из полученных значений затухания ультразвуковой волны установлена следующая частотная зависимость затухания мощности ультразвуковой волны, распространяющейся в направлении оси Z:

$$P(z) = P_0 \times 10^{-\alpha z},\ \alpha = 0.0031 f^{1.21},$$

где P_0 – мощность ультразвуковой волны при $z = 0$, f – частота ультразвуковой волны в МГц, z – в сантиметрах. На рис. 2 приведены результаты измерения показателя поглощения продольной ультразвуковой волны в диапазоне от 40 до 170 МГц и аппроксимация α полученных результатов степенной функцией.

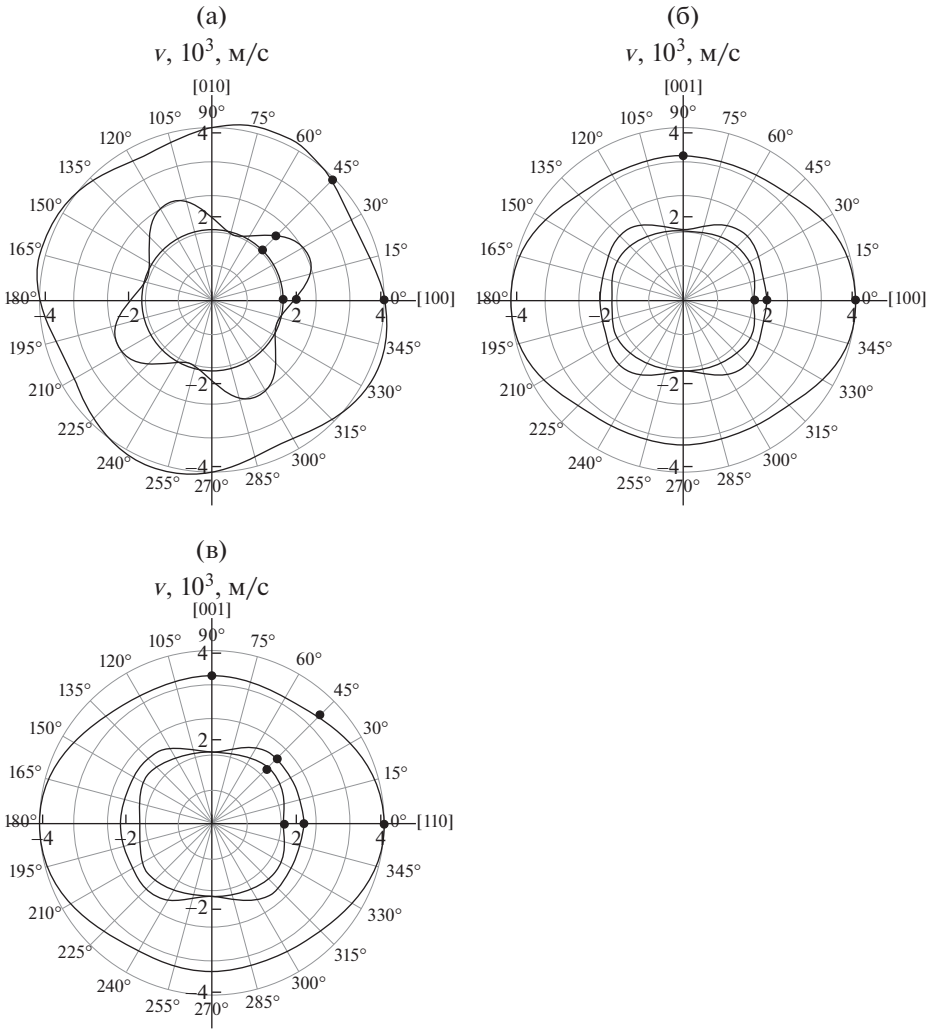


Рис. 1. Диаграммы скоростей ультразвуковых волн в трех кристаллофизических плоскостях.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Были выполнены исследования спектра пропускания кристалла $LiBi(MoO_4)_2$ в видимом и ближнем ИК-диапазонах и измерены его показатели преломления. Спектр пропускания измерялся на спектрофотометре Shimadsu UV 3600 plus. Исследовался неактивированный образец $LiBi(MoO_4)_2$ длиной 16.2 мм при распространении света вдоль оси *Z*. Результаты измерения представлены на рис. 3.

На большей части исследованного спектрального диапазона пропускание кристалла не имеет особенностей за исключением незначительных особенностей в диапазонах 550–860 и 2800–3100 нм.

Для измерения показателей преломления кристалла $LiBi(MoO_4)_2$ была изготовлена трехгранная призма с углом между двумя оптическими гранями 20°26′16″ ± 15″. Одна оптическая грань

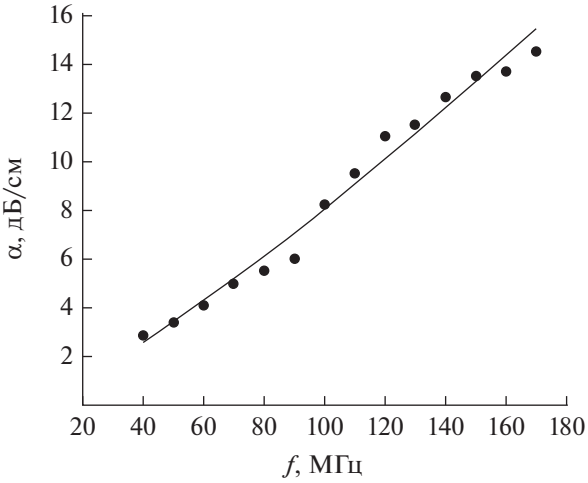


Рис. 2. Частотная зависимость поглощения продольной акустической волны, распространяющейся вдоль оси *Z* в кристалле $LiBi(MoO_4)_2$.

Таблица 3. Результаты измерения показателя преломления для различных длин волн

λ, нм	532	546.1	588.19	611	632.8	1064	1150
n_e	2.302	2.294	2.273	2.262	2.255	2.192	2.193
n_o	2.438	2.425	2.395	2.380	2.368	2.282	2.275

призмы перпендикулярна оси X кристалла и обе оптические грани призмы параллельны оси Z кристалла. Исследования показателей преломления кристалла $LiBi(MoO_4)_2$ в видимой области спектра были выполнены при помощи гониометра ГС-5 на 5 спектральных линиях. Показатели преломления на длинах волн 1064 и 1150 нм получены путем измерения отклонения призмой $LiBi(MoO_4)_2$ лазерного пучка. Результаты измерений представлены в табл. 3. Точность измерения показателей преломления на гониометре в видимом диапазоне ±0.0005 и в ИК-диапазоне на длинах волн 1.064 и 1.15 мкм – ±0.005.

На основании полученных результатов методом наименьших квадратов по формуле Зельмейера найдены спектральные зависимости $n_e(\lambda)$ и $n_o(\lambda)$:

$$n_e(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{3.688\lambda^2}{\left(\lambda^2 - 199.65^2\right)}},$$

$$n_o(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{3.998\lambda^2}{\left(\lambda^2 - 232.21^2\right)}}$$

(длина световой волны в нанометрах).

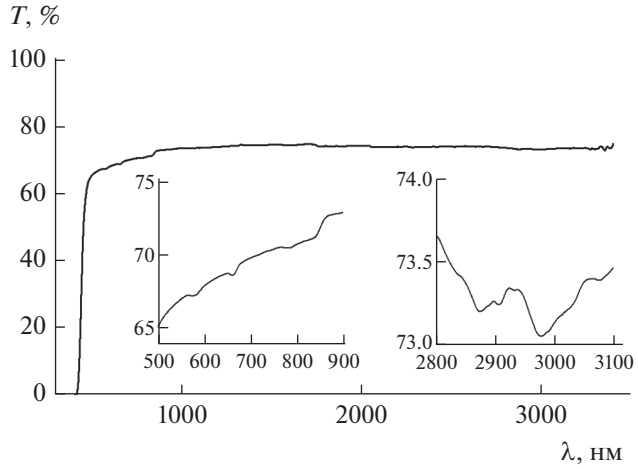


Рис. 3. Спектральная зависимость пропускания образца кристалла $LiBi(MoO_4)_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены данные о акустических свойствах кристалла $LiBi(MoO_4)_2$, выращенного методом Чохральского в условиях низких градиентов температур. Получены полная матрица модулей упругости и частотная зависимости поглощения продольной ультразвуковой волны, распространяющейся вдоль оси Z кристалла.

Исследованы спектры пропускания кристалла $LiBi(MoO_4)_2$ в видимом и ближнем ИК диапазонах.

Измерены коэффициенты преломления кристалла и рассчитаны коэффициенты формулы Зельмейера для показателей преломления.

Полученные результаты о поглощении звуковой волны в диапазоне частот до 170 МГц, а также значения $M_2 = 70$ для акустической волны, распространяющейся вдоль оси Z [6], позволяют утверждать, что на основе кристалла $LiBi(MoO_4)_2$ могут быть изготовлены высокоэффективные АОМ, работающие на ультразвуковых частотах до нескольких сотен МГц (как минимум до 200 МГц).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Л.Л. Пальцева за изготовление ультразвукового преобразователя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасов Л.В.* Физика процессов в генераторах когерентного оптического излучения. М.: Радио и связь, 1981. 440 с.
2. *Антонов С.Н.* Акустооптическая коммуникация волоконно-оптических каналов // ЖТФ. 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 274–279.
3. *Бердасов О.И., Хабарова К.Ю., Стрелкин С.А., Белотелов Г.С., Костин А.С., Грибов А.Ю., Пальчиков В.Г., Колачевский Н.Н., Слюсарев С.Н.* Оптические стандарты частоты на холодных атомах стронция // Альманах современной метрологии. 2014. № 1. С. 13–36.
4. *Балакший В.И., Парыгин В.Н., Чирков Л.Е.* Физические основы акустооптики. М.: Радио и связь, 1985. 280 с.
5. *Акимов С.В., Дудник Е.Ф., Столпакова Т.М., Довченко Г.В.* Акустоптические характеристики $LiBi(MoO_4)_2$ // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. Вып. 3. С. 944–945.

6. *Цыдыпова Б.М., Мазур М.М., Павлюк А.А.* Акусто-оптические свойства монокристаллов $LiBi(MoO_4)_2$, выращенных при низких значениях градиентов температуры // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1058–1061.
7. *Лавров Е.А., Мазур М.М., Ширяев В.С., Сопаткин Г.Е.* Исследование затухания ультразвука в халькогенидном стекле As_2S_3 // Сб. науч. Тр. VII междунар. конф. по фотонике и информационной оптике. Москва: НИЯУ МИФИ, 2018. С. 91–92.
8. *Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A.* Low Thermal Gradient Technique and Method for Large Oxide Crystals Growth from Melt and Flux // Proc. APSAM_92. Japan, 1993. P. 164–171.
9. *Цыдыпова Б.Н., Павлюк А.А.* Выращивание кристаллов литий-висмутового молибдата $LiBi(MoO_4)_2$ в условиях низких градиентов температуры // Вестн. Бурятского гос. ун-та. 2012. № 3. С. 6–12.
10. *Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжова Т.В.* Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М.: Наука, 1970.
11. *Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б.* Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972
12. *Александров К.С., Бурков С.И., Замков А.В., Холов А., Хафизов С.Х., Шабанова Л.А., Клевцов П.В.* Акустооптические и упругие свойства кристаллов $NaBi(WO_4)_2$ и $LiBi(MoO_4)_2$ // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. Вып. 2. С. 609–612.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 398–403

УДК 539.23539.216.2

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ВЧ-КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2021 г. А. В. Павленко[1, *], С. П. Зинченко[1], Д. В. Стрюков[1], А. Г. Федоренко[1], А. В. Назаренко[1]

[1]*Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия*

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

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.
После доработки 28.11.2020 г.
Принята к публикации 30.11.2020 г.

Одностадийным методом ВЧ-катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ в кислородной атмосфере на подложки MgO(001) в различных условиях (при различных величинах внешнего поля смещения) синтезированы пленки ниобата бария-стронция. Показано, что наличие смещающего напряжения в зависимости от его полярности приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению и, как следствие, – к изменению скорости роста пленок без ухудшения морфологии поверхности, структурного совершенства и появления примесных фаз. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

Ключевые слова: ниобат бария-стронция, тонкие пленки, структура, ВЧ-распыление

DOI: 10.31857/S0002337X21040114

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные пленки нелинейных диэлектриков (пиро- и сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и мультиферроики) в настоящее время находят все большее применение в устройствах функциональной микроэлектроники различного рода [1, 2]. Это связано с развитием методов их синтеза, что позволяет получать пленочные структуры с заданными или новыми свойствами [1, 3]. В частности, газоразрядные способы напыления (магнетронное и ВЧ-катодное распыления) успешно зарекомендовали себя при изготовлении наноразмерных пленок сложных оксидов кислородно-октаэдрического типа (перовскиты, ТВБ, слоистые структуры). В таких системах нейтральные и ионизованные продукты распыления от катода-мишени транспортируются к подложке, где и происходит синтез пленочной структуры [4]. В результате на электрически изолированной подложке возникает т. н. потенциал автосмещения, который зачастую отрицателен, и его величина является результатом установившегося равновесия двух токов на подложку: положительно заряженных ионов и отрицательно заряженных ионов и электронов. Потенциал автосмещения имеет тенденцию следовать изменениям потенциала плазмы около изолированной подложки.

Наличие потенциала смещения подложки может влиять на процессы в плазме и, как следствие, на результаты напыления, что неоднократно отмечалось в литературе. Поскольку автосмещение является следствием плазменных процессов в разряде, его варьирование возможно при изменении внешних технологических параметров и условий разряда (давления и рода рабочего газа, вводимой в разряд мощности и т.д.). Однако стоит отметить, что даже незначительное отклонение последних от оптимальных для напыления значений зачастую приводит к негативному результату синтеза (появлению примесных фаз и т.д.). В этой связи независимое от технологических параметров разряда варьирование потенциала подложки, с нашей точки зрения, может являться приемлемым механизмом управления процессами в плазме разряда и, как следствие, результатами напыления.

Детальные исследования влияния потенциала подложки на процессы в плазме и на результаты напыления проведены для метода магнетронного напыления пленок [5–7]. Возникает вопрос: возможно ли распространение полученных результатов с магнетроном на другие газоразрядные методы напыления и, в частности, на успешно применяемый метод ВЧ-катодного реактивного распыления? С нашей точки зрения, невозможно в силу существенного различия условий, при

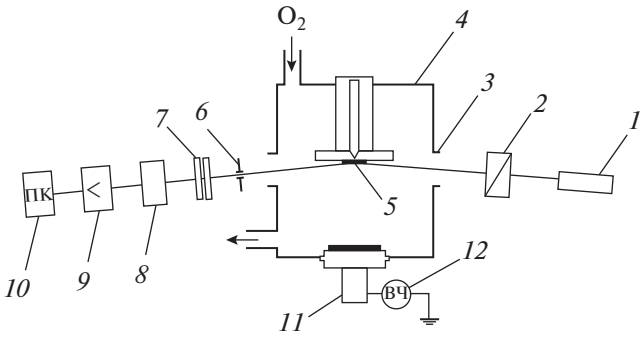


Рис. 1. Схема установки для напыления пленок и текущего контроля их формирования: *1* – лазер, *2* – поляроид, *3* – входное и выходное окна камеры, *4* – камера, *5* – подложка, *6* – диафрагма, *7* – фильтры, *8* – фотоприемник, *9* – усилитель, *10* – ПК, *11* и *12* – катодный узел и генератор.

которых идут синтез и кристаллизация пленок в этих двух методах. Во-первых, при магнетронном напылении применяется термический отжиг образца после напыления, т.е. по окончании внешнего полевого воздействия. Метод ВЧ-катодного реактивного распыления является строго одностадийным, что позволяет сохранять полевое воздействие в ходе всего процесса напыления. Во-вторых, синтез в плазме ВЧ-катодного распыления проходит при существенно более высоких давлениях реактивного газа (до 1 торр) по сравнению с магнетроном (менее 0.01 торр), что определяет существенно различающиеся плазменные процессы. И последнее, в магнетронных распылительных системах помимо электрического поля работает и магнитное поле, влияющее на движение заряженных частиц, чего нет в методе ВЧ-катодного распыления. Учитывая, что эта проблема в методе ВЧ-катодного распыления применительно к синтезу сегнетоэлектрических материалов однозначно не решена, а в перспективе варьирование потенциала подложки может выступить одним из способов управления свойствами синтезируемых объектов, исследования в этом направлении являются несомненно актуальными.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния двуполярного внешнего электрического полевого воздействия на условия синтеза, фазовый состав, кристаллическую структуру и морфологию тонких пленок ниобата бария-стронция состава $Sr_{0.50}Ba_{0.50}Nb_2O_6$ (SBN50) в процессе их напыления в ВЧ-газоразрядной плазме при катодном распылении мишени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газоразрядное ВЧ-напыление пленок SBN50 в течении 60 мин проводилось на установке “Плазма-50-СЭ”. В качестве подложки использовался монокристаллический MgO среза (001) толщиной 0.5 мм (производитель — фирма MTI Corporation, USA). Керамическая мишень $Sr_{0.50}Ba_{0.50}Nb_2O_6$ была изготовлена в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ. В ходе напыления смещающая разность потенциалов прикладывалась к корпусу камеры напыления (масса) и, поскольку использовалась диэлектрическая подложка, к изолированному металлическому электроду, на котором она размещалась. В таком варианте прикладываемое электрическое поле локализовалось в зоне отрицательного свечения разряда, где проходит формирование кластерного облака для последующей его кристаллизации на подложке [1]. Для исследования влияния потенциала смещения на скорость роста пленок применялся текущий интерференционный контроль толщины пленок на подложке. В качестве измеряемого параметра для текущего контроля использовалась зависимость от времени напыления интенсивности отраженного от объекта лазерного излучения *TH*-поляризации, которое регистрировалась с помощью системы, представленной на рис. 1.

Структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки и ориентационные соотношения между пленкой и подложкой устанавливались рентгенографированием с использованием рентгеновского измерительного комплекса РИКОР (Cu-излучение).

Микроструктуру тонких пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) Carl Zeiss EVO 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда = 17 пА. Элементный анализ проводился с использованием энергодисперсионной приставки INCA Energy. Интенсивность спектральных линий калибровалась на эталонном металлическом образце (кобальт). Оптические исследования пленок проводились на спектральном эллипсометре “Эллипс-1991”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что при используемых оптимальных технологических условиях напыления (начальная температура подложки ~400°C, давление кислорода 0.5 торр, ВЧ-мощность 110 Вт) приложение смещающего поля по модулю более 150 В приводило к локальному дугообразованию в разряде, что негативно сказывалось на процессе осаждения пленки. С учетом этого были синтезированы 3 гетероструктуры: при отсутствии смещающего поля $U = 0$ В (SBN_0), при $U = +150$ В (SBN_{+150}) и $U = -150$ В (SBN_{-150}). В процессе синтеза эффективная температура подложки, измеряемая термопарой непосредственно возле подложки, во всех случаях была практически одинаковой и составляла 515–520°C.

На рис. 2 приведены осциллирующие зависимости интенсивности отраженного зондирующе-

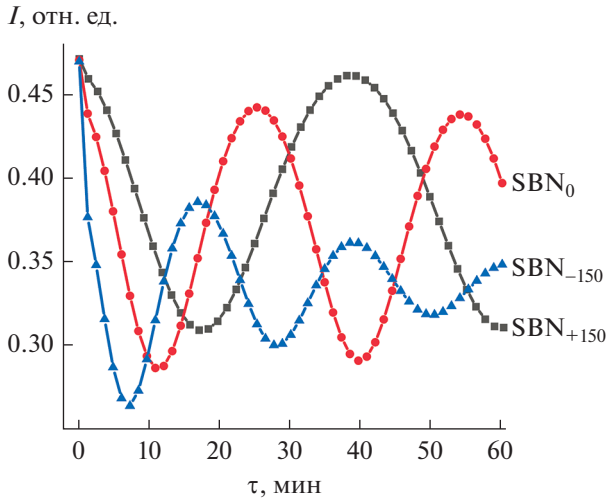
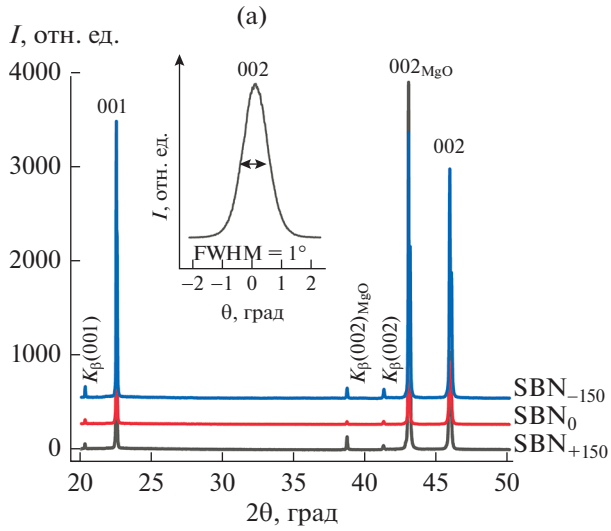


Рис. 2. Зависимости $I(\tau)$ для пленок SBN50/MgO(001), выращенных при различных величинах потенциала смещения.

го излучения (I) от растущей на подложке MgO пленки SBN50 при величине смещающего поля относительно земли (корпуса камеры напыления) О, +150 и –150 В. Зависимости имеют осциллирующий характер, что обусловлено интерференционными процессами. Анализ этих данных показал, что рост пленок происходит в процессе синтеза непрерывно, при этом скорость их роста, оцененная по измеренным временны́м зависимостям интенсивности отраженного от структур лазерного излучения, составила 3.9, 5.3 и 6.9 нм/мин соответственно. Анализ спектров оптического пропускания пленок в диапазоне длин волн 400–1000 нм подтвердил полученные результаты.

Таким образом, наличие смещающего напряжения в зависимости от его полярности приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению и, как следствие, к изменению скорости роста. Этот результат подтверждает тот факт [8, 9], что нейтральные продукты распыления мишени (атомы, кластеры) ионизируются в плазме разряда, а далее под действием поля или диффузионно движутся к подложке. Напряженность поля в отрицательном свечении газового разряда составляет единицы или десятки В/см, а прикладываемые нами поля (100–150 В/см) значительно превышают ее, что обеспечивает рост транспортного потока.

Результаты рентгендифракционного анализа пленок представлены на рис. 3, 4. В пленках, полученных как с приложением внешнего полевого воздействия во время напыления, так и без, не обнаружено следов примесных фаз. Пленки выращены эпитаксиально, вертикальная разориентировка не превышает 1° (вставка на рис. 3а), а азимутальная – 2°. Во всех пленках наблюдается формирова-



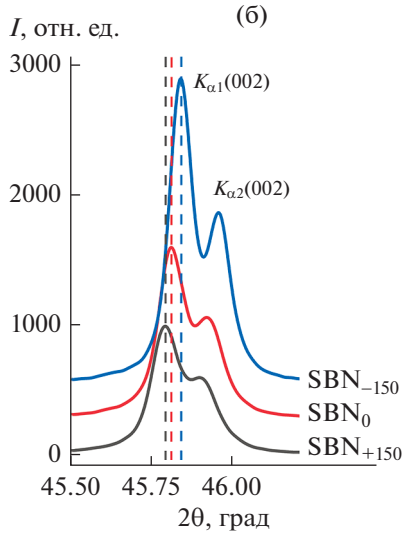


Рис. 3. Дифрактограммы θ–2θ-сканирования пленок SBN50/MgO(001), полученных при различных величинах потенциала смещения; на вставке изображена кривая качания (а); прецизионная съемка рефлексов 002 (б).

ние двух типов ориентационных доменов (рис. 4а) аналогично работам [9, 10]. Поворот осей ориентационных доменов относительно осей подложки составляет +18.4° и –18.4°. С использованием асимметричной геометрии съемки были получены рентгенограммы отражений 313. Для всех исследованных пленок параметры элементарной ячейки ориентационных доменов не отличаются между собой, кроме того, параметры a и b в плоскости сопряжения совпадают.

Из полученных данных (рис 3б и 4б) видно, что в пленках приложение внешнего полевого воздействия во время напыления приводит к небольшому сдвигу угловых положений линий, что указывает на небольшое изменение дефор-

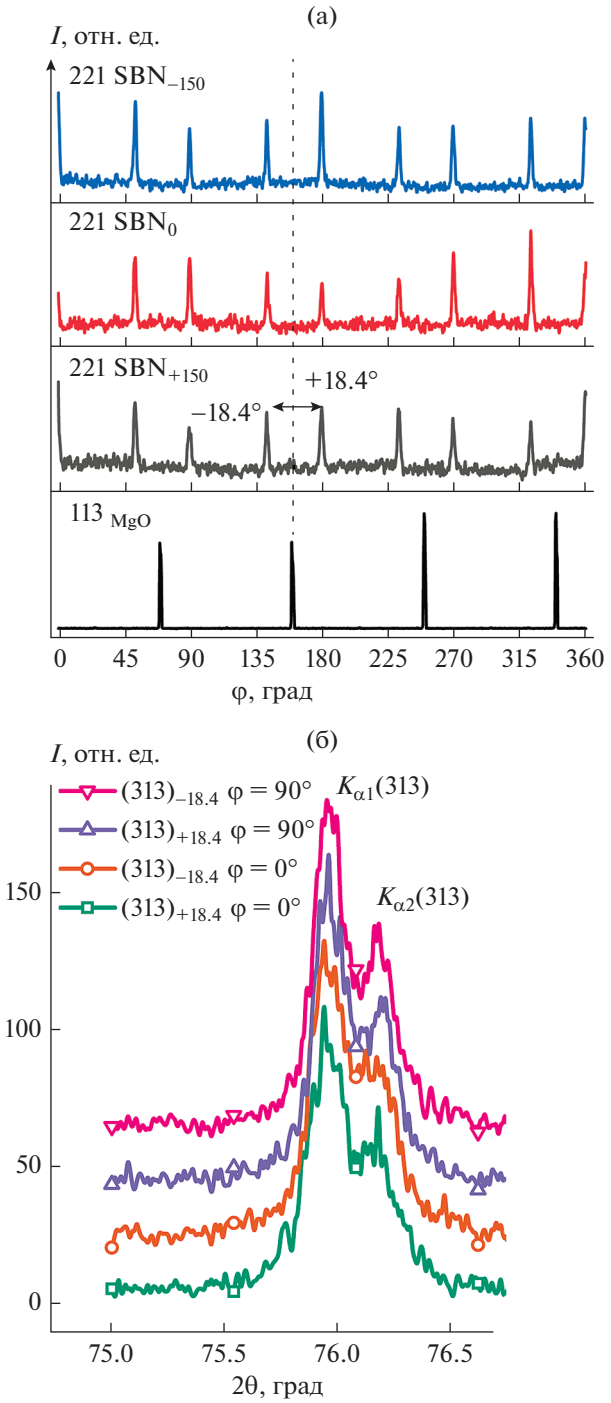


Рис. 4. Дифрактограммы φ-сканирования рефлекса 221 пленок SBN50/MgO(001), полученных при различных величинах внешнего полевого воздействия во время напыления, и рефлекса 113 подложки MgO (а) и прецизионная съемка рефлексов 313 (б).

мации элементарной ячейки. Из положений максимумов рефлексов получены параметры элементарной ячейки в тетрагональном приближении. Параметры элементарной ячейки всех пленок практически равны между собой (для SBN_{+150}: $c = 3.962 \pm 0.001$ Å, $a = 12.44 \pm 0.01$ Å; для SBN_0: $c = 3.960 \pm 0.001$ Å, $a = 12.44 \pm 0.01$ Å; для SBN_{-150}: $c = 3.959 \pm 0.001$ Å, $a = 12.46 \pm 0.01$ Å). Разница в параметрах пленок, полученных при разных величинах смещающего поля, составляет 0.003 и 0.2 Å в направлении нормали и в плоскости сопряжения соответственно, что лишь слегка превышает погрешность. При этом деформация элементарной ячейки относительно параметров объемного материала достигает значений 0.56% в направлении нормали к плоскости подложки и –0.26% в плоскости сопряжения. То есть в плоскости сопряжения присутствуют деформации сжатия, а в направлении нормали – растяжения. Высокое структурное совершенство пленок подтверждается низкой величиной микродеформаций $\Delta c/c = 0.0016$–0.002, величина которой была определена из экспериментальных данных с использованием уравнения Стокса–Уилсона [11].

На рис. 5 приведены результаты электронно-микроскопических исследований химического состава и морфологии поверхности пленок. Анализ химического состава пленок по металлическим компонентам показал, что в рамках погрешности эксперимента элементный состав пленок не изменяется, что соответствует [10]. Поверхность пленок была достаточно гладкой; включений примесных фаз, макропор и иных дефектных включений не наблюдалось, что коррелирует с данными рентгендифракционного анализа и свидетельствует о достаточно высоком качестве полученных гетероструктур. Признаков наличия именно блочной структуры, сформированной выявленными ориентационными доменами, не выявлено. Сопоставление же микроснимков поверхности пленок позволяет сделать вывод о том, что при приложении отрицательного потенциала рельефность поверхности пленок снижается, в то время как положительного – возрастает. С нашей точки зрения, это главным образом может быть обусловлено следующим. Учитывая представленные результаты рентгендифракционного анализа, а также результаты [9], можно утверждать, что пленки ниобата бария-стронция данного состава растут по механизму Фольмера–Вебера [12]. Рост пленок в этом случае на первой стадии происходит посредством возникновения трехмерных зародышей на поверхности подложки MgO(001), которые в дальнейшем разрастаются в сплошную пленку. В этом случае шероховатость поверхности пленки по мере ее роста увеличивается [1]. Приложение смещающего потенциала, как мы отметили ранее, в зависимости от его знака либо увеличивает результирующую толщину пленки и, следовательно, шероховатость поверхности, либо снижает толщину и, соответственно, степень шероховатости.

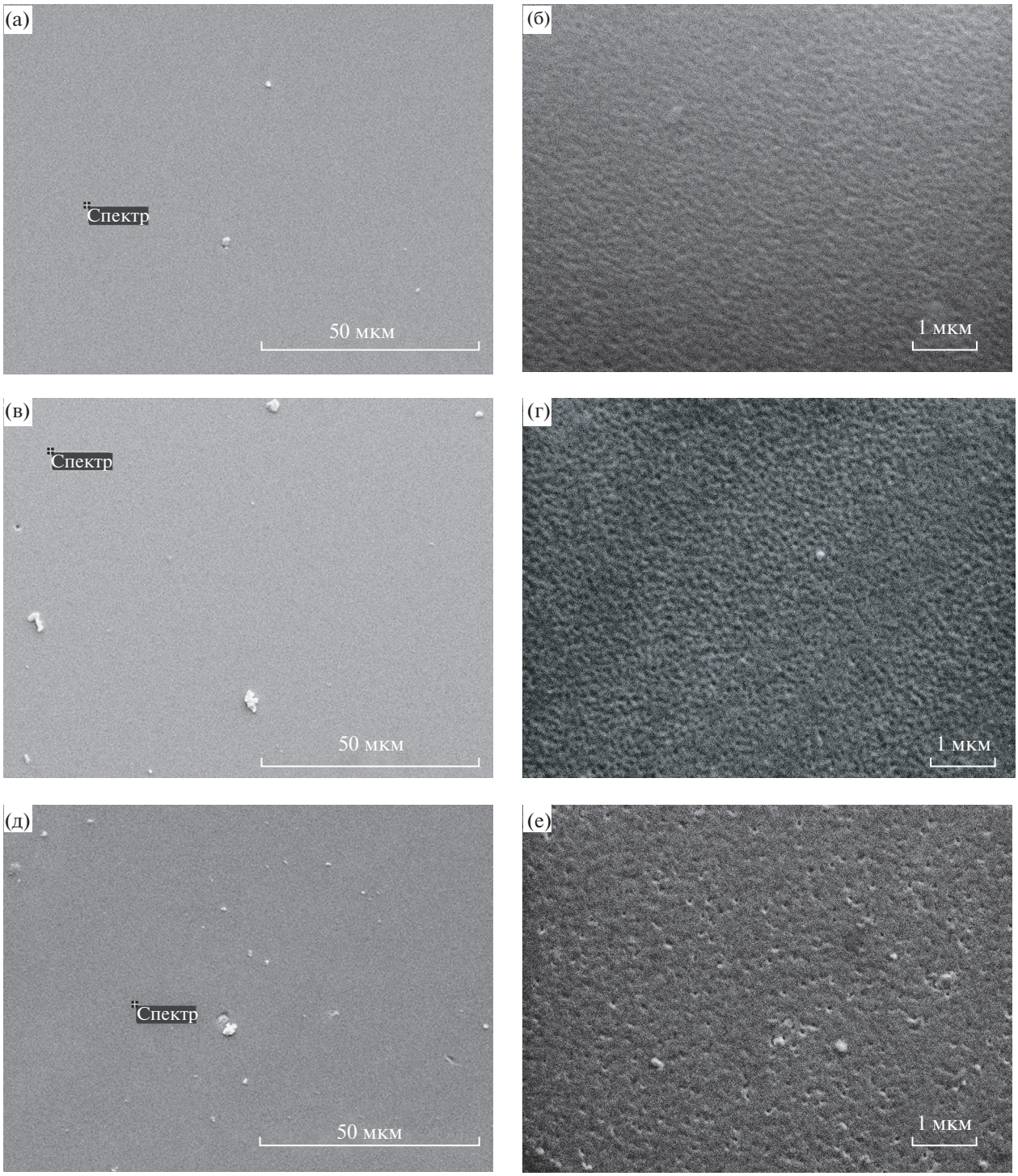


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхностей пленок SBN_{+150} (а, б), SBN_0 (в, г) и SBN_{-150} (д, е).

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что использование при напылении пленок ниобата бария-стронция постоянного смещающего поля позволяет сохранить их однофазность и приводит к достаточно небольшим изменениями степени деформации элементарной ячейки пленки. Учитывая результаты работы [13], это позволяет предположить слабое влияние данного технологического фактора на оптические свойства пленок ниобата бария-стронция, однако при этом можно эффективно управлять скоростью роста пленок. Следует также отметить, что в случае приложения отрицательного смещения осаждаемый конденсат бомбарди-

руется преимущественно ионами кислорода, а при положительном смещении – электронами. Это, несомненно, может привести к изменению диэлектрических характеристик, а также, возможно, и доменной структуры сегнетоэлектрических пленок (например, униполярности), фазовый переход в которых достаточно сильно размыт и происходит при температурах более 100°C. Это будет изучено нами в дальнейших работах в рамках этого направления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние потенциала смещения на подложке на технологические характеристики, кристаллическую структуру и морфологию поверхности пленок SBN50, выращенных методом ВЧ-катодного распыления.

Установлено, что независимо от величины внешнего смещающего поля получены тонкие эпитаксиальные пленки SBN50 с высоким структурным совершенством и без образования примесей. Параметры элементарной ячейки, как и ее деформации, практически не зависят от величины внешнего смещающего поля.

В пленках SBN50/MgO в плоскости сопряжения обнаружены деформации сжатия, а в направлении нормали к поверхности подложки – растяжения.

Показано, что наличие смещающего напряжения в зависимости от его полярности приводит либо к увеличению потока структурообразующих элементов к подложке, либо к снижению и, как следствие, к изменению скорости роста без ухудшения морфологии поверхности и кристалличности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (№ госрегистрации 01201354247).

Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП “Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел” НИИФ ЮФУ и ЦКП “Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование разработка апробация)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.* Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.

2. *Sando D., Yang Y., Paillard C., Dkhil B., Bellaiche L., Nagarajan V.* Epitaxial Ferroelectric Oxide thin Films for Optical Applications // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 041108. https://doi.org/10.1063/1.5046559

3. *Рабе К.М., Ан Ч.Г., Трискон Ж.М.* Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: Бином. Лаб. знаний, 2012. 440 с.

4. *Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И.* Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда // Журн. техн. физики. 1999. Т. 69. Вып. 12. С. 87–91.

5. *Берлин Е.В., Сейдман Л.А.* Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 528 с.

6. *Guruvenketa S., Ghatak, J., Satyam P.V., Rao M.G.* Characterization of Bias Magnetron-Sputtered Silicon Nitride Films // Thin Solid Films. 2005. V. 478. P. 256–260. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.031

7. *Audronis M., Matthews A., Leyland A.* Pulsed-Bias Magnetron Sputtering of Non-Conductive Cgromia Films at Lov Substrate Temperature // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 035309. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/3/035309

8. *Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачев Г.Н.* Создание наноразмерных монокристаллических пленок сложных оксидов путем трехмерного упорядочения атом-кластер–кристалл // Вестн. Южного науч. центра РАН. 2006. Т. 2. № 1. С. 30–36.

9. *Толмачев Г.Н., Ковтун А.П., Захарченко И.Н., Алиев И.М., Павленко А.В., Резниченко Л.А., Вербенко И.А.* Синтез, структура и оптические характеристики тонких пленок ниобата бария–стронция // ФТТ. 2015. Т. 57. №. 10. С. 888–891.

10. *Павленко А.В., Захарченко И.Н., Кудрявцев Ю.А., Киселева Л.И., Алихаджиев С.Х.* Структурные характеристики тонких пленок $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ в интервале температур 20°C–500°C // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1252–1256. https://doi.org/10.31857/S0002337X20100115

11. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* The Diffraction of X Rays by Distorted Crystal Aggregates-I // Proc. Phys. Soc. 1944. V. 56. P. 174. https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303

12. *Volmer M., Weber A.* Nucleus Formation in Supersaturated Systems // Z. Phys. Chem. 1926. V. 119. P. 277. https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927

13. *Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И.* Атомное строение монокристалла $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ и связь состав-структура-свойства в твердых растворах $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ // ФТТ. 2000. Т. 42. № 9. С. 1668–1672.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 404–411

УДК 546.05535.37

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИОБАТОВ-ТАНТАЛАТОВ ГАДОЛИНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

© 2021 г. Г. А. Гусев[1], С. М. Маслобоева[2,] *, В. А. Кравец[1], М. А. Яговкина[1]

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

[2]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия*

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

Поступила в редакцию 20.09.2020 г.
После доработки 27.11.2020 г.
Принята к публикации 30.11.2020 г.

Разработана технологическая схема получения активированных ионами европия ниобатов, танталатов гадолиния и твердых растворов на их основе с использованием золь–гель-метода. Показано, что в процессе синтеза кристаллических порошков при повышении температуры прокаливания от 1200 до 1400°C происходит уменьшение содержания фазовых примесей с 10–15 до 4–10 мас. %. Установлено, что при этих температурах образцы $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$ имеют различные структурные политипы. Синтезированные материалы обладают яркой красной люминесценцией при фотовозбуждении.

Ключевые слова: ниобаты и танталаты гадолиния, твердые растворы, активация ионами европия, синтез, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X21040060

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов, эффективно преобразующих высокоэнергетическое излучение (рентгеновское, гамма-излучение, потоки α-частиц, электронов) в видимый свет, остается важной практической задачей. Такие материалы (сцинтилляторы) имеют широкое применение в дозиметрии, медицине, науке в качестве детекторов высокоэнергетического излучения [1–4].

Создание сцинтилляторов на основе оксидов тяжелых металлов, обладающих высокой плотностью, большим эффективным атомным номером и, соответственно, большим сечением захвата высокоэнергетического излучения, является весьма актуальным. Такие материалы отличаются высокой физической и химической стойкостью, что обуславливает их использование в агрессивных условиях [5–7]. К недостаткам подобных сцинтилляторов можно отнести невысокий световыход по сравнению с промышленно производимыми материалами (NaI(Tl), CsI(Tl) и др.). Для решения этой проблемы можно использовать явление переноса возбуждения от собственных дефектов к центрам люминесценции – сенсибилизацию [8]. В связи с этим, сцинтилляторы, обладающие интенсивной собственной люминесценцией, представляют особый интерес.

Одними из таких материалов являются ниобаты и танталаты редкоземельных элементов. Интенсивная собственная люминесценция в них связана с вакансиями кислорода в комплексах NbO_6 и TaO_6 [9, 10]. Редкоземельные ниобаты отличаются яркой собственной люминесценцией [11], танталаты обладают высокой плотностью и поглощающей способностью [12]. В работах [13, 14] было предложено совместить и улучшить свойства этих двух материалов путем создания твердого раствора на их основе. Такое решение основано на аналогии с другими исследованными системами [15, 16]. Активация ниобатов и танталатов ионами редкоземельных элементов исследовалась в ряде работ [17–19]. Использование европия позволяет получить материал с яркой люминесценцией в красном диапазоне спектра.

В настоящее время наиболее широко применяется твердофазный метод синтеза ниобатов-танталатов редкоземельных элементов [14]. К его недостаткам можно отнести потери на этапе механического измельчения компонентов и относительно длительный отжиг при температурах от 1400°C. В работе [20] для синтеза ниобатов-танталатов предлагается использовать жидкофазный метод, который позволяет проводить относительно быструю прокалку при температуре до 1400°C

Таблица 1. Концентрация гадолиния и европия в фильтратах и промывных растворах (масса образца 20 г)

Образец	Заданный состав образца	Объем, л	C_{Gd}, мкг/л	C_{Eu}, мкг/л	Объем, л	C_{Gd}, мкг/л	C_{Eu}, мкг/л
		фильтрат			промывной раствор		
1	$(Gd_{0.98}Eu_{0.02})Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$	0.072	5.78	0.025	0.49	1.61	0.016
2	$(Gd_{0.94}Eu_{0.06})Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$	0.057	29.9	1.36	0.45	77.3	3.88
3	$(Gd_{0.9}Eu_{0.1})Nb_{0.9}Ta_{0.1}O_4$	0.126	25.1	0.52	0.45	52.9	5.58
4	$(Gd_{0.98}Eu_{0.02})Nb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$	0.057	16.3	0.48	0.47	30.7	0.31
5	$(Gd_{0.94}Eu_{0.06})Nb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$	0.087	7.41	0.40	0.47	18.1	1.05
6	$(Gd_{0.9}Eu_{0.1})Nb_{0.3}Ta_{0.7}O_4$	0.088	3.57	0.30	0.47	21.5	1.95
7	$Gd_{0.98}Eu_{0.02}NbO_4$	0.053	26.4	0.57	0.53	54.7	1.23
8	$Gd_{0.94}Eu_{0.06}NbO_4$	0.094	14.4	0.68	0.33	10.3	5.43
9	$Gd_{0.9}Eu_{0.1}NbO_4$	0.026	35.2	2.06	0.27	53	4.96
10	$Gd_{0.98}Eu_{0.02}TaO_4$	0.055	0.6	0.03	0.26	6.2	0.12
11	$Gd_{0.94}Eu_{0.06}TaO_4$	0.053	0.9	0.07	0.33	105	3.23

и гомогенизировать компоненты на молекулярном уровне, т.е. более точно следовать заданному составу. Порошки, полученные таким способом, можно использовать в качестве люминофоров.

Цель настоящей работы – разработка технологической схемы синтеза ниобатов, танталатов гадолиния и твердых растворов на их основе, активированных европием, с использованием золь–гель-метода, а также исследование фотолюминесцентных свойств полученных порошковых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследован синтез порошков ряда изоморфных твердых растворов составов: $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$ ($x = 0.9$, 0.94 и 0.98, $y = 0.3$ и 0.9), $Gd_xEu_{1-x}NbO_4$ ($x = 0.9$, 0.94 и 0.98) и $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$ ($x = 0.94$ и 0.98). В соответствии с технологической схемой [20] из высокочистых фторидных растворов ниобия и тантала аммиачным осаждением получали их смешанные гидроксиды. При этом Nb-содержащий и Ta-содержащий растворы готовили путем растворения оксидов Nb_2O_5 “ос. ч.” и Ta_2O_5 “ос. ч.” в HF “ос. ч.”. Использовали азотнокислые растворы гадолиния и европия, полученные растворением Gd_2O_3 “ос. ч.” и Eu_2O_3 “ос. ч” в HNO_3 “ос. ч.”. Объемы растворов рассчитывали исходя из содержания Nb, Ta, Gd и Eu в исследуемом образце.

На рис. 1 приведена схема получения порошков $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$ из высокочистых смешанных гидроксидов ниобия и тантала. Для синтеза $Gd_xEu_{1-x}NbO_4$ и $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$ использовали гидроксид Nb или Ta соответственно. Растворы $Gd(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ перемешивали с гидроксидом в течение 3 ч при соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : (1–2). В полученную пульпу вводили 25%-ный раствор NH_4OH до pH ~9–10. После фильтрации и трехкратной промывки осадка от ионов аммония деионизированной водой при Т : Ж = 1 : (4–5) проводили его сушку при ~140°C, затем прокалку в печи сопротивления при 700°C в течение 2 ч и размол в шаровой халцедоновой мельнице МК 1. Затем порошок прокаливали в течение 3 ч при 1200°C. Прокаленные при 1200°C порошки после размола подвергали термообработке при 1400°C. Номера образцов представлены в табл. 1.

Во фторидных Nb- и Ta-содержащих растворах содержание ниобия и тантала определяли гравиметрическим методом, фторид-ионов – потенциометрическим на иономере ЭВ-74 с F-селективным электродом ЭВЛ-1М3. Фтор в синтезированных порошках анализировали методом пирогидролиза. Гадолиний и европий в фильтратах и промывных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**) на масс-спектрометре Elan-9000 DRC-e.

Для оценки состава порошков использовали рентгеноспектральный микроанализ (**РСМА**), который выполняли на электронно-зондовом микроанализаторе Camebax (Cameca, France), снабженном четырьмя рентгеновскими волновыми спектрометрами. Для исследования порошки запрессовывали в индий. На все образцы дополнительно напыляли углеродную пленку на универсальном вакуумном посту JEE-4C (JEOL, Japan) для обеспечения стока заряда. РСМА проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и поглощенном токе электронов 10 нА. Эталонными образцами для определения содержания гадолиния и европия были выбраны соответственно стехиометричные ортофосфаты гадолиния $GdPO_4$ и европия $EuPO_4$. Для тантала и ниобия

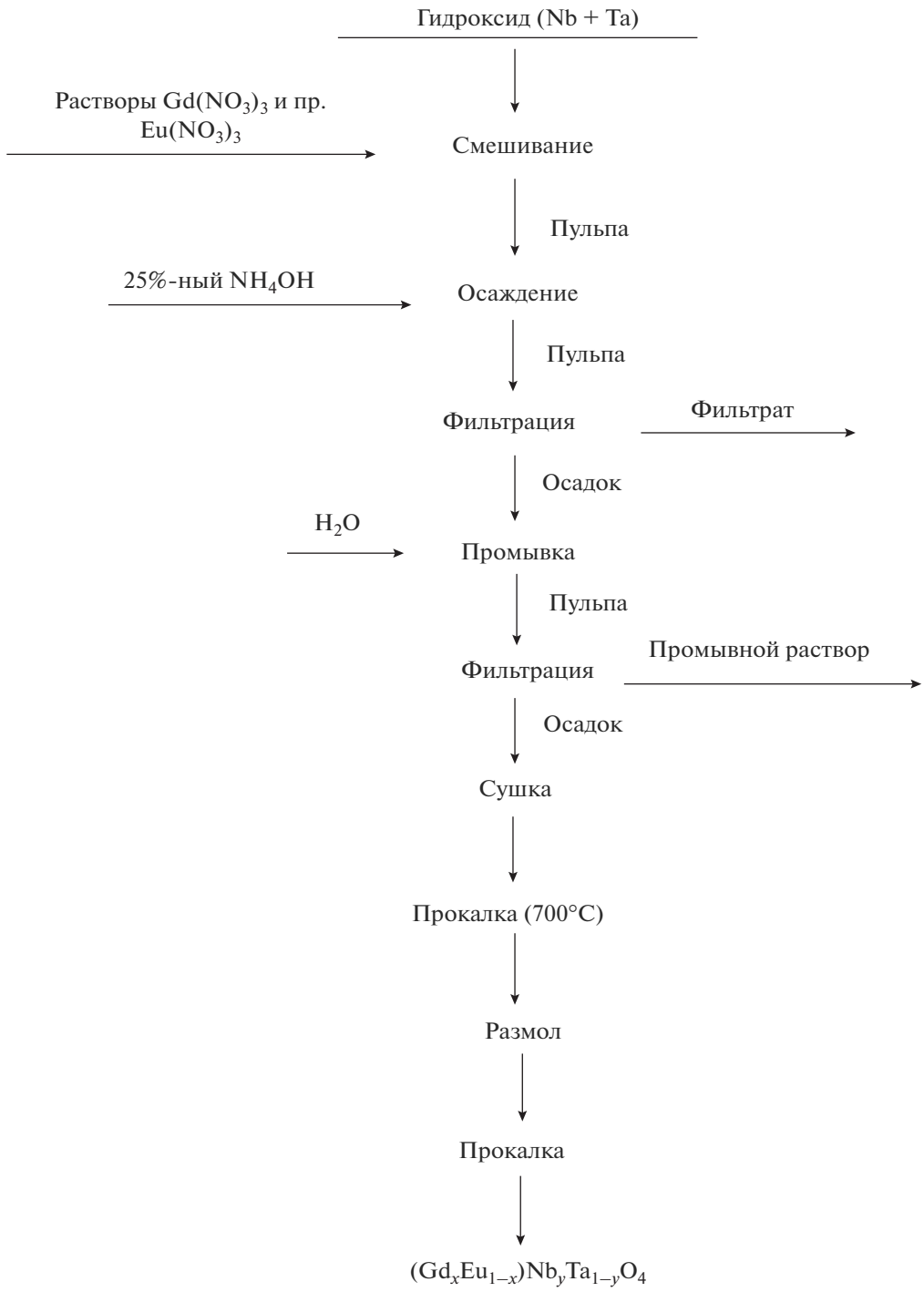


Рис. 1. Технологическая схема получения порошков $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$.

эталонами служили металлический ниобий и тантал с чистотой 99.9%. В качестве аналитических линий использовали: L_α для Gd, L_α для Eu, M_α для Ta и L_α для Nb. Латеральный размер анализируемой области составлял ~5 мкм. Содержание кислорода рассчитывали по стехиометрии.

Синхронный термический анализ (**СТА**), включающий одновременное проведение дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) и термогравиметрии (**ТГ**), осуществляли на синхронном анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур 30–1400°C при скорости нагрева образцов 15°C/мин на воздухе.

Рентгендифракционный фазовый анализ (**РДФА**) на этапе выполнения СТА проводили на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения

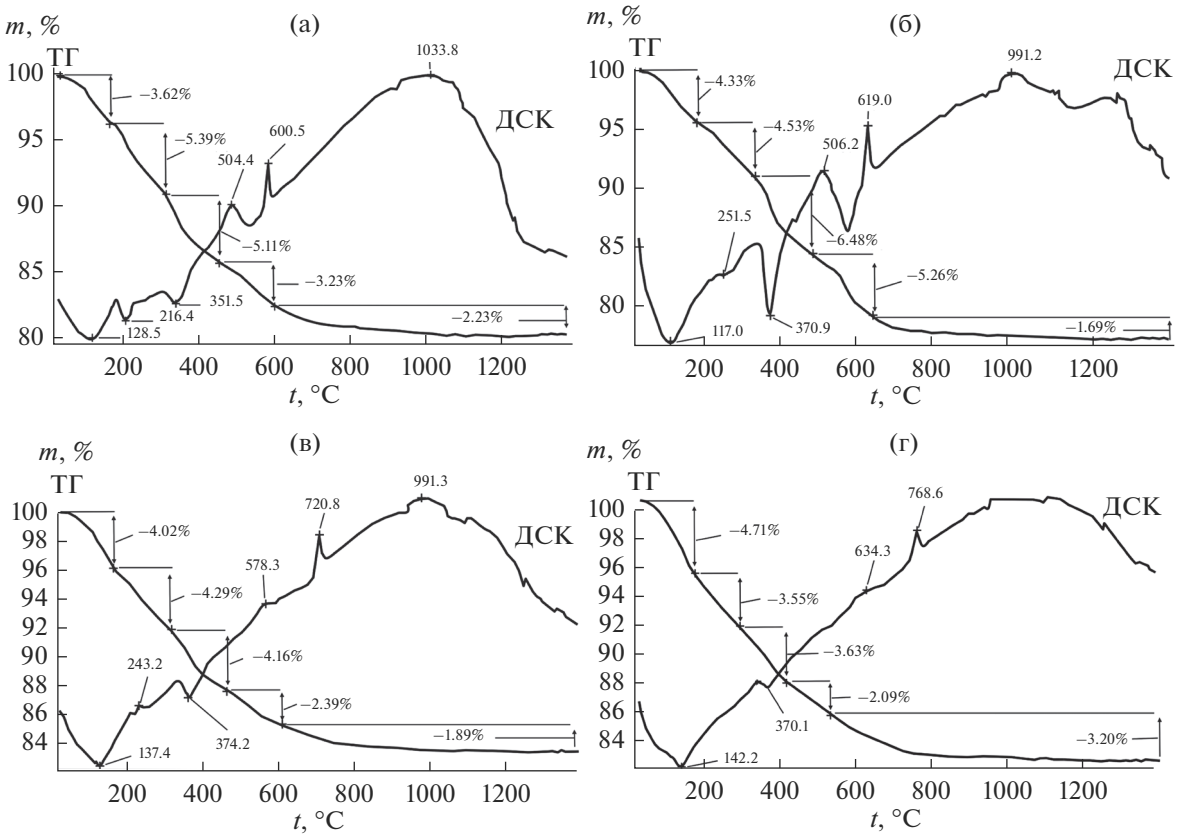


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК гидратных осадков: образцы 9 (а), 3 (б), 4 (в), 10 (г).

счетчика 2 град/мин (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для идентификации фаз использовали базу данных JCPDS-ICDD 2002.

Фазовый состав и структуру готовых образцов исследовали методом РДФА на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Germany) (λ = 1.5406 Å, 30 кВ, 10 мА), оснащенном PSD-детектором. Расшифровка фазового состава проводилась с помощью программного пакета Eva (Bruker), опираясь на базу данных ICDD (PDF 2, relies 2014). Параметры элементарной ячейки твердых растворов определяли с помощью программного пакета для профильного анализа Total Pattern Analysis Solutions (TOPAS).

Фотолюминесценцию (**ФЛ**) исследовали на установке ДФС 36 (LOMO) с полупроводниковым лазером. Установка позволяла регистрировать спектры люминесценции в видимом диапазоне (400–900 нм). Порошки для исследования запрессовывали в индий таким образом, чтобы получалась плоская поверхность диаметром ~5 мм. Спектры ФЛ были получены при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны $\lambda_{возб}$ = 405 нм, диаметром лазерного луча на образце d = 0.6 мм и током на лазерном диоде I = = 1.75 А. Угол между лазерным лучом и поверхностью образцов составлял 40°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные МС-ИСП (табл. 1) свидетельствуют о том, что с учетом объемов растворов потери гадолиния и европия в фильтратах и промывных растворах для большинства исследуемых образцов составляют величину, значительно меньшую 0.1 мг, при синтезе 20–40 г порошка. Отсюда можно сделать вывод, что гадолиний и европий практически полностью переходят из растворов $Gd(NO_3)_3$ и $Eu(NO_3)_3$ в гидроксидный осадок.

Концентрация фтора в порошках находится ниже предела чувствительности используемого метода анализа (менее 1×10^{-3}%).

На рис. 2 представлены результаты термического анализа осадков различного состава, высушенных при 70°С. Установлено, что до t ~ 250°С происходит поэтапное удаление воды и оксидов азота. Потеря массы при этом составляет ~6–7%. При дальнейшем повышении температуры (до 400°С) наблюдается эндотермический эффект, по-видимому, связанный с формированием промежуточных оксоловых фаз гадолиния и ниобия (тантала), которые с ростом температуры разлагаются с образованием оксидов Gd_2O_3 и Nb_2O_5 (Ta_2O_5), о чем свидетельствуют экзотермические эффекты соответственно при 504.4 и 600.5°С (рис. 2а), при

Таблица 2. Средние элементные составы образцов $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$ (прокаливание при 1400°C)

Образец	y		$1-x$	
	заданный состав	результаты РСМА	заданный состав	результаты РСМА
1	0.9	0.90 ± 0.13	0.02	0.02 ± 0.003
2	0.9	0.90 ± 0.13	0.06	0.05 ± 0.007
3	0.9	0.91 ± 0.13	0.1	0.09 ± 0.013
4	0.3	0.29 ± 0.04	0.02	0.02 ± 0.003
5	0.3	0.31 ± 0.04	0.06	0.05 ± 0.007
6	0.3	0.30 ± 0.04	0.1	0.09 ± 0.013
7	1	1	0.02	0.02 ± 0.003
8	1	1	0.06	0.06 ± 0.009
9	1	1	0.1	0.09 ± 0.013
10	0	0	0.02	0.02 ± 0.003
11	0	0	0.06	0.06 ± 0.009

506.5 и 617.7°C (рис. 2б), при 578.3 и 720.8°C (рис. 2в), при 634.3 и 768.6°C (рис. 2г). При температуре выше ~650°C начинается кристаллизация фазы $GdNbO_4$ (образцы 1–3, 7–9), а при $t > 700$°C начинается образование фазы $GdTaO_4$ (образцы 4–6, 10, 11). В диапазоне температур до ~800°C наблюдается основная потеря массы, которая составляет ~16–20%. Потеря массы практически отсутствует при температуре выше ~1200°C. Результаты СТА всех исследованных образцов качественно подобны.

Этапы процесса получения $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$, $Gd_xEu_{1-x}NbO_4$, $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$, выявленные с помощью СТА, подтверждаются результатами РДФА Gd,Eu,Nb,Ta-содержащих осадков, прокаленных при различных температурах на воздухе. Установлено, что после прокалки остатка при ~400 и 500°C продукты остаются рентгеноаморфными, но в области ~500–600°C на фоне аморфности наблюдается образование фазы Gd_2O_3. При ~600–650°C в образцах присутствует Gd_2O_3 и фиксируется образование Nb_2O_5 (Ta_2O_5). Эти же фазы обнаруживаются и при более высокой температуре, но при этом зафиксированы также фазы $GdNbO_4$ или $GdTaO_4$.

В отличие от технологической схемы, рассматриваемой в работе [20], была предусмотрена прокалка осадков при 700°C с последующим их размолом и дальнейшей термической обработкой. Это позволило получить более однородные по фазовому составу порошки $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$, $Gd_xEu_{1-x}NbO_4$, $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$.

По данным РСМА, среднее значение элементного состава соответствует заданному. Отклонения от заданного состава для всех исследованных образцов находятся в пределах ошибки используемого метода. В табл. 2 приведены результаты РСМА порошков, прокаленных при температуре 1400°C.

На рис. 3 показаны дифрактограммы образцов $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$, $Gd_xEu_{1-x}NbO_4$ и $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$. Самые интенсивные дифракционные максимумы принадлежат основной фазе. Расшифровка дифрактограмм показала, что образцы с преобладанием в составе ниобия (1–3, 7–9) в среднем имеют одну основную фазу, соответствующую моноклинной структуре $GdNbO_4$ (PDF 01-075-5932, $I2/a$) (рис. 3а); с преобладанием тантала (4–6, 10, 11) – соответствующую моноклинной структуре $GdTaO_4$ (PDF 00-024-0441, $I2$) (рис. 3в, 3г). Исключение составляют образцы 10 и 11, прокаленные при 1200°C (рис. 3б). Они имеют основную фазу, соответствующую другому политипу моноклинного $GdTaO_4$ (PDF 01-072-2017, $P2/a$). После прокалки при 1400°C в образцах 10 и 11, как и в образцах 4–6, преобладает моноклинная структура $GdTaO_4$ (PDF 00-024-0441, $I2$).

Полученные при температуре 1400°C образцы имеют не более 4–10 мас. % примесных фаз (основные примеси – Nb_2O_5, Gd_3NbO_7, Gd_2O_3). Причем твердые растворы с присутствием в составе ниобия показывают наименьшее количество примесей (менее 4 мас. % для образцов 1–6). Танталаты гадолиния (образцы 10, 11) отличаются наибольшим содержанием дополнительных фаз. Образцы, полученные при температуре 1200°C, имеют максимальное количество примесей (Nb_2O_5, Gd_3NbO_7, Gd_2O_3, GdO) вплоть до 15 мас. % для $Gd_xEu_{1-x}TaO_4$. В результате исследования не обнаружено фаз, соответствующих оксидам европия ни в одном из образцов, исключая образцы 10 и 11, где содержание таких примесей, как $Eu_{1-x}O$ или $EuTa_7O_{19}$, может достигать 6–10 мас. %. Также, в образце 5 (1200°C) обнаружено несколько мас. %

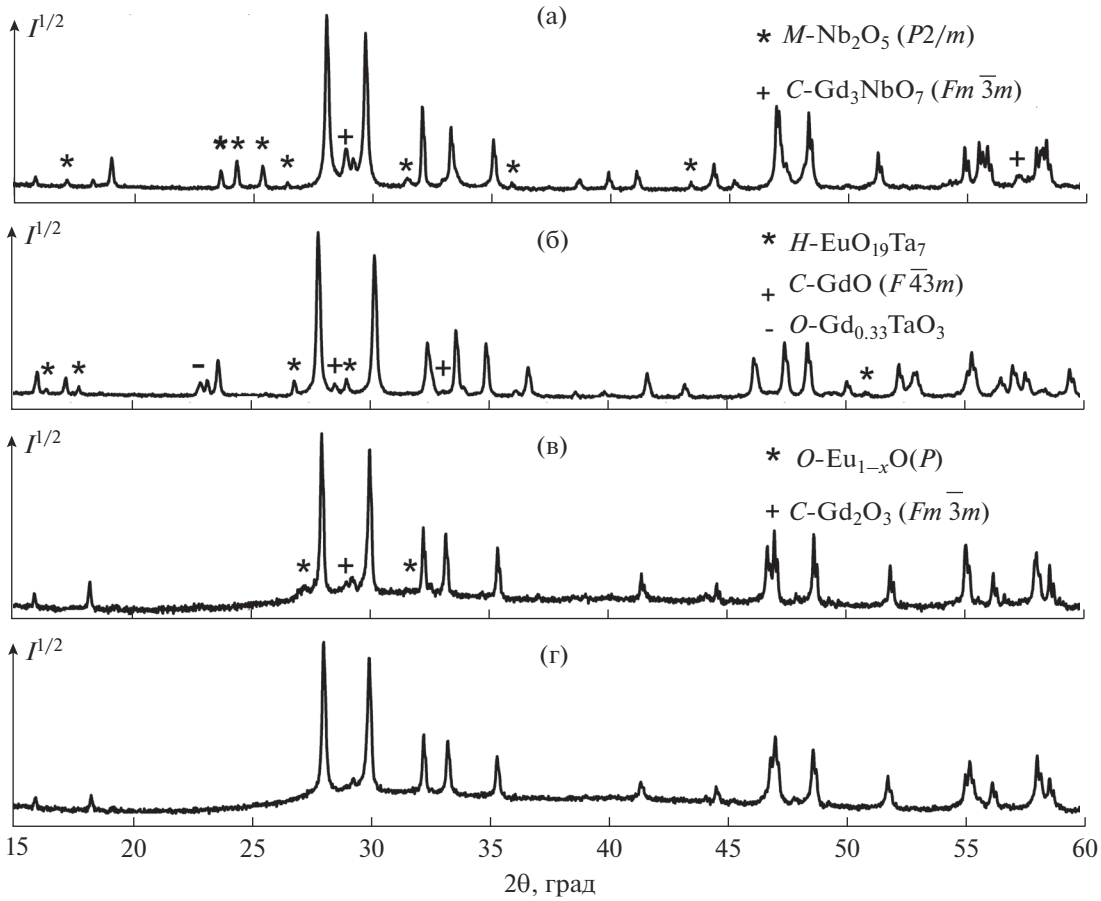


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: 7 (1200°C) (а), 10 (1200°C) (б), 10 (1400°C) (в), 4 (1200°C) (г).

$EuTa_3O_9$. Тем не менее, можно говорить об успешном замещении европием гадолиния в твердых растворах. Это также подтверждается возрастанием параметров элементарной ячейки основной фазы образцов при монотонном увеличении содержания европия практически для всех серий твердых растворов (табл. 3).

Все образцы обладают яркой красной люминесценцией в области 612 нм при фотовозбуждении. На рис. 4 представлены спектры ФЛ в диапазоне 580–640 нм для образцов с различным соотношением Nb/Ta. В данном диапазоне наблюдаются группы полос, соответствующие магнитодипольному переходу $^5D_0$–$^7F_1$ (около 590 нм) и электродипольному переходу $^5D_0$–$^7F_2$ (около 610 нм) [21] Eu^{3+}. Форма спектра фото- и катодолюминесценции напрямую зависит от локального окружения Eu [22–24] вследствие различий правил отбора для разных переходов [25]. Спектры образцов с относительным содержанием ниобия 90 и 100% в паре Nb/Ta имеют фактически одинаковую форму (рис. 4а, 4б). Основной вклад в люминесценцию Eu дает фаза M-$GdNbO_4$. Также форма спектров фактически одинакова у образцов с содержанием ниобия 30 и 0% (рис. 4в, 4г).

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки образцов $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$ (прокаливание при 1200°C)

Образец	$1-x$	Параметры, Å		
		a	b	c
1	0.02	5.3772(1)	11.0958(3)	5.1048(1)
2	0.06	5.3775(1)	11.0962(2)	5.1054(1)
3	0.1	5.3789(1)	11.0974(2)	5.1055(1)
4	0.02	5.3983(1)	11.0770(3)	5.0907(1)
5	0.06	5.3986(1)	11.0784(2)	5.0906(1)
6	0.1	5.4001(1)	11.0799(2)	5.0910(1)

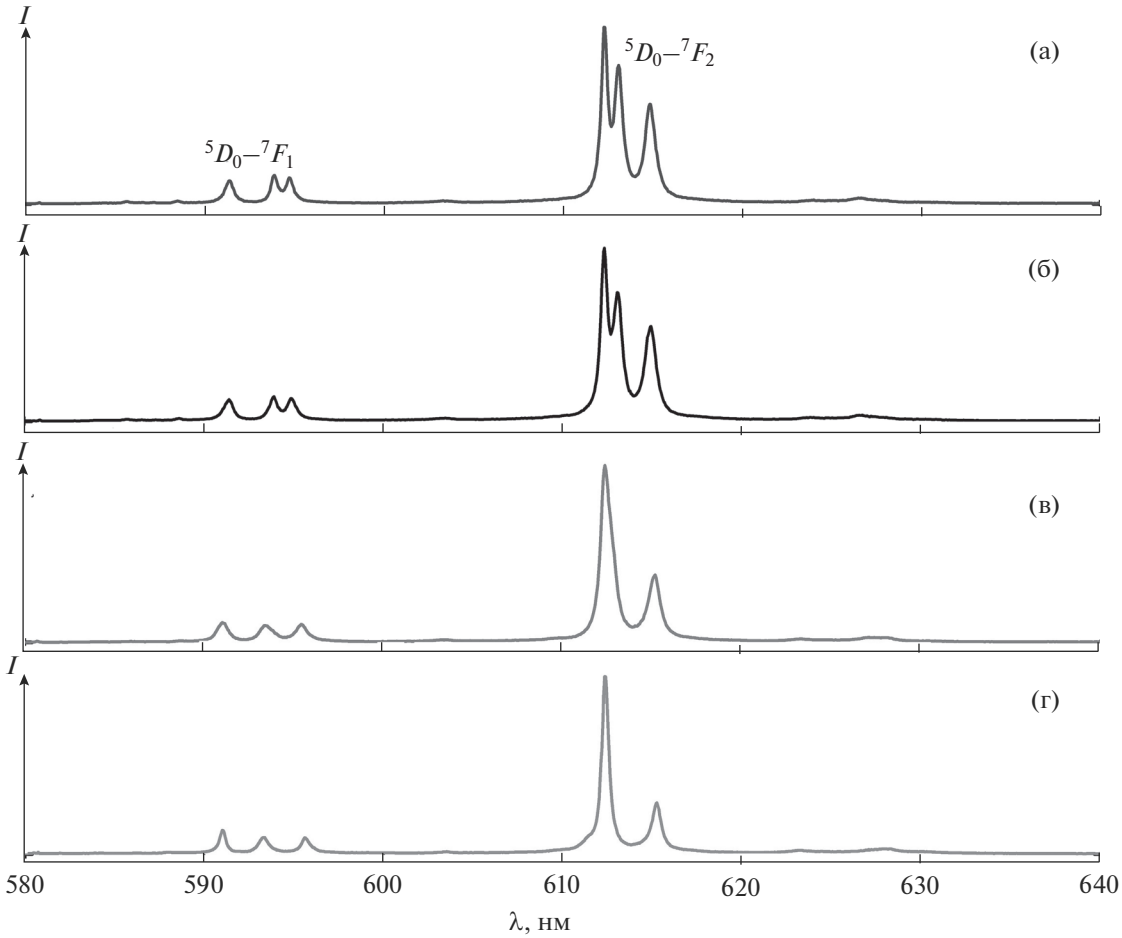


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов $Gd_xEu_{1-x}Nb_yTa_{1-y}O_4$, полученных при 1400°C: 8 (100% Nb) (а), 2 (90% Nb) (б), 5 (30% Nb) (в), 11 (0% Nb) (г).

Были получены предварительные спектры катодолюминесценции с высокой интенсивностью излучения, форма которых совпала со спектрами ФЛ. Из этого можно сделать вывод о перспективности исследования полученных материалов для применений в качестве сцинтилляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема синтеза ниобатов, танталатов гадолиния и твердых растворов на их основе, активированных европием, с использованием золь–гель-метода. Исследование полученных материалов показало соответствие их среднего элементного состава заданному. Все образцы имеют основную фазу, соответствующую моноклинной структуре $GdNbO_4$ либо $GdTaO_4$. Содержание примесных фаз не превышает 15 мас. % и уменьшается до 4–10 мас. % при повышении температуры прокаливания с 1200 до 1400°C.

Все полученные порошки имеют яркую люминесценцию в красном диапазоне спектра. Форма спектра зависит от фазового состава образца.

Синтезированные материалы перспективны для использования в качестве люминофоров при создании детекторов в медицине и других областях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-50149 мол_нр.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

Авторы благодарят Т.Б. Попову за помощь в проведении РСМА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tavernier S., Gektin A., Grinyov B., Moses W.W.* Radiation Detectors for Medical Applications. N.Y.: Springer Science, 2006. 320 p.
2. *Glodo J., Wang Y., Shawgo R., Brecher Ch., Hawrami R.H., Tower J., Shah K.S.* New Developments in Scintillators for Security Applications // Phys. Procedia. 2017. V. 90.

P. 285–290.
https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.09.012

3. *Yanagida T.* Inorganic Scintillating Materials and Scintillation Detectors // Proc. Jpn. Acad., Ser. B. 2018. V. 94. № 2. P. 75–97.
https://doi.org/10.2183/pjab.94.007
4. *Lecoq P., Gektin A., Korzhik M.* Inorganic Scintillators for Detector Systems. Cham: Springer, 2017. 420 p.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-45522-8
5. *Stanek C.R., McClellan K.J., Levy M.R., Grimes R.W.* Defect Behavior in Rare Earth $REAlO_3$ Scintillators // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 11. P. 113518.
https://doi.org/10.1063/1.2200759
6. *Nikl M., Yoshikawa A.* Recent R&D Trends in Inorganic single-crystal Scintillator Materials for Radiation Detection // Adv. Opt. Mater. 2015. V. 3. № 4. P. 463–481.
https://doi.org/10.1002/adom.201400571
7. *Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecoq P., Nikl M., Vasil'ev A.N., Yoshikawa A., Zhu R.Y.* Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. № 8. P. 1977–1997.
https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2840160
8. *Nazarov M.V., Jeon D.Y., Kang J.H., Popovici E.J., Muresan L.E., Zamoryanskaya M.V., Tsukerblat B.S.* Luminescence Properties of Europium–Terbium Double Activated Calcium Tungstate Phosphor // Solid State Commun. 2004. V. 131. № 5. P. 307–311.
https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.05.025
9. *Schipper W.J., Hoogendorp M.F., Blasse G.* The Luminescence and X-ray Storage Properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in $YNbO_4$ and M'-$YTaO_4$ // J. Alloys Compd. 1993. V. 202. № 1–2. P. 283-287.
https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90550-7
10. *Voloshyna O., Neicheva S.V., Starzhinskiy N.G., Zenya I.M., Gridin S.S., Baumer V.N., Sidletskiy O.T.* Luminescent and Scintillation Properties of Orthotantalates with Common Formulae $RETaO_4$ (RE = Y, Sc, La, Lu and Gd) // Mater. Sci. Eng. B. 2013. V. 178. № 20. P. 1491–1496.
https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.08.003
11. *Lee S.K., Chang H., Han C.H., Kim H.J., Jang H.G., Park H.D.* Electronic Structures and Luminescence Properties of $YNbO_4$ and $YNbO_4$:Bi // J. Solid State Chem. 2001. V. 156. № 2. P. 267–273.
https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8941
12. *Su M.Z., Zhao W.* Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Berlin: Springer, 2005. P. 500–529.
https://doi.org/10.1007/3-540-28209-2_10
13. *Voloshyna O.V., Boiaryntseva I.A., Baumer V.N., Ivanov A.I., Korjik M.V., Sidletskiy O.T.* New, Dense, and Fast Scintillators Based on Rare-Earth Tantalo-Niobates // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2014. V. 764. P. 227–231.
https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.07.044
14. *Voloshyna O., Sidletskiy O., Spassky D., Gerasymov I., Romet I., Belsky A.* Nonlinear Behavior of Structural and Luminescent Properties in $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ mixed // Opt. Mater. 2018. V. 76. P. 382–387.
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.003
15. *Kamada K., Endo T., Tsutumi K., Yanagida T., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A., Pejchal J., Nikl M.* Composition Engineering in Cerium-Doped $(Lu,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ Single-Crystal Scintillators // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. № 10. P. 4484–4490.
https://doi.org/10.1021/cg200694a
16. *Sidletskiy O.* Trends in Search for Bright Mixed Scintillators // Phys. Status Solidi A. 2018. V. 215. № 13. P. 1701034.
https://doi.org/10.1002/pssa.201701034
17. *Vishwnath V., Srinivas M., Patel N., Modia D., Murthy K.V.R.* Optical properties of Eu(III) Doped Strontium Gadolinium Niobate Oxide // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1731. № 1. P. 110019.
https://doi.org/10.1063/1.4948040
18. *Wang X., Li X., Zhong H., Xu S., Cheng L., Sun J., Zhang J., Li L., Chen B.* Up-Conversion Luminescence, Temperature Sensing Properties and Laser-Induced Heating Effect of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $YNbO_4$ phosphors under 1550 nm excitation // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 1–13.
https://doi.org/10.1038/s41598-018-23981-4
19. *Yildirim S., Demirci S., Ertekin K., Celik E., Alicikus Z.A.* Production, Characterization, and Luminescent Properties of Eu^{3+} Doped Yttrium Niobate–Tantalate Films // J. Adv. Ceram. 2017. V. 6. P. 33–42.
https://doi.org/10.1007/s40145-016-0215-z
20. *Ivanova E.V., Masloboeva S.M., Kravets V.A., Orekhova K.N., Gusev G.A., Trofimov A.N., Shcherbina O.B., Yagovkina M.A., Averin A.A., Zamoryanskaya M.V.* Synthesis and Luminescent Properties of Gadolinium Tantalum Niobates $Gd(Nb_xTa_{1-x})O_4$ // Opt. Spectrosc. 2019. V. 127. P. 1011–1017.
https://doi.org/10.1134/S0030400X19120348
21. *Hirano M., Dozono H.* Synthesis of Luminescent Nanocrystals and Solid Solutions in the $YNbO_4$–$EuNbO_4$ System Via Hydrothermal Route // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 213–220.
https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.041
22. *Orekhova K.N., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Golubev V.G., Kirilenko D.A., Kravets V.A., Zamoryanskaya M.V.* Structural and Luminescent Properties of Gd Oxide Doped with Eu^{3+} Embedded in Mesopores of SiO_2 particles // J. Alloys Compd. 2016. V. 678. P. 434–438.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.017
23. *Ivanova E.V., Kravets V.A., Orekhova K.N., Gusev G.A., Popova T.B., Yagovkina M.A., Bogdanova O.G., Burakov B.E., Zamoryanskaya M.V.* Properties of Eu^{3+}-Doped Zirconia Ceramics Synthesized under Spherical Shock Waves and Vacuum Annealing // J. Alloys Compd. 2019. V. 808. 2019. P. 151778.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151778
24. *Кравец В.А., Орехова К.Н., Яговкина М.А., Иванова Е.В., Заморянская М.В.* Eu^{3+} как люминесцентный зонд для исследования структуры R_2O_3-материалов (R—Y, Eu и Gd) // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 2. С. 180–186.
https://doi.org/10.21883/OS.2018.08.46356.54-18
25. *Ельяшевич М.А.* Спектры редких земель. М.: ГИТТЛ, 1953. 456 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 412–418

УДК 544.3

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БАРИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25)

© 2021 г. О. М. Федорова[1], Л. Б. Ведмидь[1, 3, *], В. Б. Балакирева[2], В. А. Воротников[2, 3], В. Ф. Балакирев[1]

[1]Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

[3]Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2020 г.
После доработки 30.11.2020 г.
Принята к публикации 01.12.2020 г.

Методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциального термического анализа исследовано влияние частичного замещения празеодима барием на температурные особенности трансформации кристаллической структуры твердых растворов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25). Установлено, что температура проявления эффекта Яна–Теллера значительно понижается при введении бария в концентрации x = 0.15. Увеличение допирования барием до x = 0.25 приводит к снятию ян-теллеровского искажения. Установлено, что все образцы имеют полупроводниковый характер проводимости. Увеличение концентрации допанта приводит к повышению электропроводности.

Ключевые слова: манганиты редкоземельных элементов, барий, эффект Яна–Теллера, электропроводность

DOI: 10.31857/S0002337X21040047

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные манганиты типа $R_{1-x}M_xMnO_3$ (где R – редкоземельный элемент, M – двухвалентный щелочноземельный металл) являются предметом обширных исследований благодаря взаимосвязи между их структурными, магнитными и транспортными свойствами [1–6]. Недопированные манганиты имеют структуру искаженного перовскита с общей химической формулой ABO_3. В манганитах $RMnO_3$ катион редкоземельного элемента (R) занимает A-позицию, а катион марганца – B-позицию. При допировании манганитов катионы двухвалентных щелочноземельных элементов (M) замещают часть катионов редкоземельного элемента, т.е. часть A-позиций кристаллической структуры.

Замещение приводит к появлению ионов Mn^{4+}, согласно модели двойного обмена Зенера [7], происходит одновременный переход электрона по связи $Mn^{3+} \rightarrow O^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$. Это имеет важные последствия, например, для формирования определенного типа магнитного состояния материалов: ферромагнитного, антиферромагнитного, парамагнитного и др. Размер атома допирующего металла оказывает влияние на величину угла связи Mn–O–Mn и, следовательно, на обменное взаимодействие с разными атомами. Так, например, магнитные состояния для образцов, содержащих допирующие ионы Ba, Ca, Pb и Sr, разнятся, несмотря на достаточно близкие факторы толерантности. Манганиты, допированные Ba, демонстрируют более значительные локальные структурные искажения ввиду большего ионного радиуса [8].

При замещении редкоземельного элемента (R = La, Pr) барием в концентрации до 50% ($R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$) появляется упорядочение заряда в результате расположения ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в определенных кристаллографических позициях [9, 10]. Проявление зарядового упорядочения связано с физическими свойствами материалов.

В работе [11] было установлено, что в соединениях с R=Pr с различными степенями распределения Pr и Ba по A-позициям разупорядоченное заполнение A-позиций постепенно подавляет как ферромагнитные, так и антиферромагнитные переходы и, в конечном итоге, приводит к доминирующему магнитному стеклообразному состоянию в $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$. В то время как образцы, до-

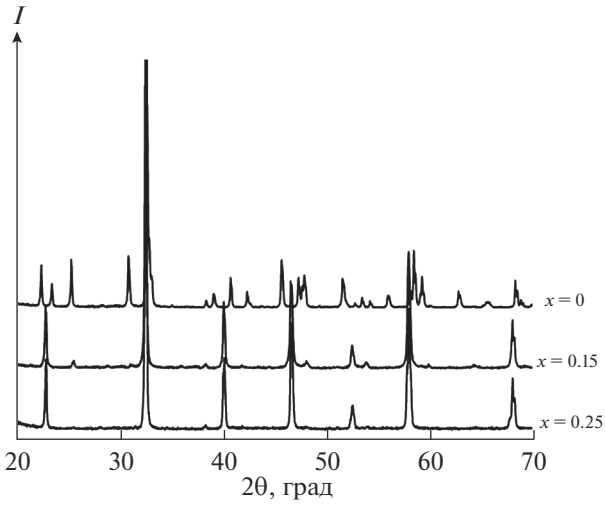


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25) при комнатной температуре.

пированные кальцием или стронцием, показывают ферромагнитное состояние. По данным работы [12], несоответствие размеров редкоземельных и щелочноземельных катионов в А-позициях соединения $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ подавляет ферромагнитные двойные обменные взаимодействия по отношению к конкурирующим ферромагнитным суперобменным взаимодействиям (т.е. между ионами с одинаковой валентностью), что приводит к появлению ферромагнитного изолирующего состояния.

В манганитах $R_{1-x}M_xMnO_3$ проявляется эффект Яна–Теллера, обусловленный наличием ионов трехвалентного марганца [3, 6]. При замещении редкоземельного металла допирующим элементом в результате зарядовой компенсации образуются ионы Mn^{4+}, увеличение содержания которых влияет на объем решетки. Структурные трансформации могут быть вызваны как изменением концентрации допанта, так и кислородной нестехиометрией манганитов [13, 14].

Таким образом, имеется много данных о структуре и физических свойствах допированных манганитов празеодима, влиянии степени допирования на эти свойства при комнатной температуре, но недостаточно исследований при высоких температурах.

В настоящей работе изучено влияние концентрации бария на структурные превращения в манганитах $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25) в интервале температур от комнатной до 1200°C, а также на их электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Манганиты $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25) получали по керамической технологии. Исходными материалами для синтеза служили: Pr_6O_{11} (чистотой 99.9%), $BaCO_3$ (квалификации “х. ч.”), Mn_2O_3 (фирмы Sigma-Aldrich). Для удаления адсорбированной влаги исходные компоненты предварительно прокаливали при t = 500°C в течение 8 ч. Шихту готовили смешением исходных компонентов в необходимых пропорциях, затем прессовали при давлении 150 МПа в таблетки и проводили обжиг при температуре 1250°C в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением вместе с печью.

Фазовый состав полученных образцов исследовали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в CuK_α-излучении в диапазоне углов 20°–70° по 2θ с шагом 0.03° и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур 20–1200°C (скорость нагрева 10°C/мин), выдержке при каждой температуре 10 мин и последующей съемке в диапазоне углов 20°–60° по 2θ с шагом 0.02° и выдержкой 1.5 с. Уточнение кристаллической структуры образцов проведено методом Ритвельда с использованием программного комплекса GSAS [15].

Особенности термических свойств соединений изучали на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH) с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Эксперимент проведен в условиях линейного нагрева со скоростью 10°C/мин от комнатной температуры до 1200°C.

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. На торцы штапиков наносили платиновые электроды, которые припекали при 1000°C в течение 1 ч. Температурные зависимости электропроводности измерены в интервале температур 180–900°C в режиме охлаждения с шагом 20°C с выдержкой до постоянного значения при каждой температуре 1.5 ч. Образцы предварительно выдерживали при температуре 900°C в течение 24 ч. Измерения проводили при влажности воздуха p_{H_2O} = 3.6 кПа. Влажность воздуха задавали циркуляцией его через барботеры с контролируемой температурой воды (30°C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных свойств. Все синтезированные образцы однофазны (рис. 1), при комнатной температуре имеют орторомбическую кристаллическую решетку, пр. гр. *Pbnm*. Кристаллическая структура манганитов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15) характеризуется орбитальным упорядочением, с соотношением параметров решетки: $c/\sqrt{2} < a < b$ (O'-фаза). Образец с x = 0.25 имеет соотношение параметров $b < a < c/\sqrt{2}$ (O-фаза). Такое различие связано с уменьшением концентра-

ции ян-теллеровских центров (ионов Mn^{3+}) при введении большего количества ионов бария и, соответственно, уменьшением искажений решетки, вызванных кооперативным эффектом Яна–Теллера. В табл. 1 приведены рентгенографические данные образцов, для сравнения указаны данные для недопированного манганита празеодима из работы [16].

Кристаллографические параметры соединения с $x = 0.25$ сопоставимы с данными, полученными в [17] для манганита празеодима с концентрацией бария $x = 0.3$.

При повышении концентрации бария в образцах $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ наблюдается уменьшение параметров *a* и *b*, рост параметра *c* и нелинейное изменение объема элементарной ячейки (*V*) – сначала резкое уменьшение, затем некоторое увеличение. При введении в решетку манганита празеодима двухвалентных ионов Ba^{2+} (1.47 Å) вместо трехвалентных Pr^{3+} (1.179 Å) для компенсации заряда образуются ионы Mn^{4+}, имеющие меньший ионный радиус ($r_{эф} = 0.53$ Å) по сравнению с Mn^{3+} ($r_{эф} = 0.65$ Å). Такое увеличение содержания ионов Mn^{4+} должно сопровождаться сжатием решетки, что и наблюдается при $x = 0.15$. Но, с другой стороны, ионный радиус бария, занимающего позиции празеодима, больше, что приводит к небольшому увеличению объема элементарной ячейки при $x = 0.25$. В перовскитоподобной структуре $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ катион трехвалентного марганца окружен 6 атомами кислорода (рис. 2), четыре из которых лежат в базисной плоскости (O2), а два – в вершинах октаэдра (O1). Расстояния Mn–O1 равны, а расстояния Mn–O2 отличаются друг от друга. Ян-теллеровское искажение вызывает наклон октаэдров относительно оси *c,* который характеризуется отклонением углов Mn–O1–Mn и Mn–O2–Mn от 180°.

В табл. 2 приведены рассчитанные методом Ритвельда расстояния между атомами металлов и кислорода, а также углы связи между ними при комнатной температуре для всех трех составов.

Изменения длин связей Mn–O, которые являются мерой искажения углов Mn–O–Mn октаэдра MnO_6 [18] и показывают его наклон в зависимости от концентрации бария, демонстрирует рис. 3. Увеличение концентрации бария практически не сказывается на длине связей Mn–O1, т.е.

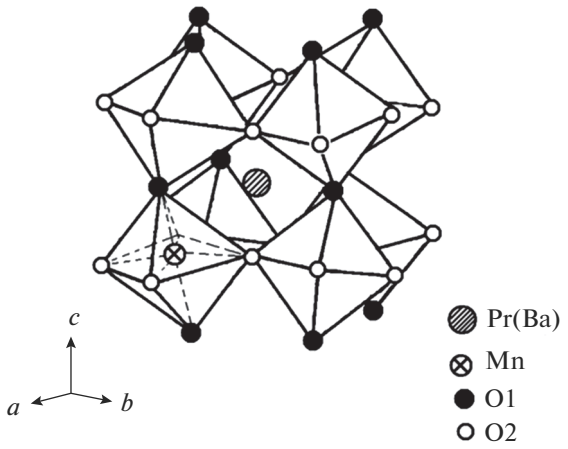


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$.

высота октаэдра MnO_6 не меняется (рис. 3а). Однако длины связей Mn–O2 с ростом *x* меняются очень резко, вплоть до полного равенства при $x = 0.25$, что свидетельствует о снятии ян-теллеровского искажения у состава $Pr_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$. Для этого состава отклонение углов Mn–O1–Mn и Mn–O2–Mn от 180° также минимально (рис. 3б), что подтверждает факт отсутствия искажения.

Методами совмещенного дифференциального термического анализа термогравиметрии (**ТГ**) и дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**)) и высокотемпературной рентгенографии исследованы фазовые превращения образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.15, 0.25) в интервале температур от комнатной до 1200°C (рис. 4). У всех исследованных образцов на ТГ-кривой присутствует типичная для оксидов начальная стадия потери массы в области низких температур (до 400°C), ассоциируемая обычно с удалением с поверхности частиц адсорбированных газов и влаги. При последующем нагреве вплоть до ~850°C изменения массы оксидов практически не наблюдается, что свидетельствует о неспособности образцов к обмену кислородом с газовой фазой. На кривой ДСК для образца с $x = 0$ в температурном диапазоне 500–700°C фиксируется эндоэффект с пиковой температурой 591.4°C, свидетельствующий о переходе из орбитально-упорядоченной *O'*-фазы в орбитально-разупо-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.15, 0.25)

x	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	$c/\sqrt{2}$, Å	*V*, Å^3
0	5.4422(2)	5.8391(1)	7.6062(2)	5.3792(2)	241.70(6)
0.15	5.4985(1)	5.5171(2)	7.7375(1)	5.4721(1)	234.68(5)
0.25	5.5031(2)	5.4977(2)	7.7827(2)	5.5043(2)	235.76(3)

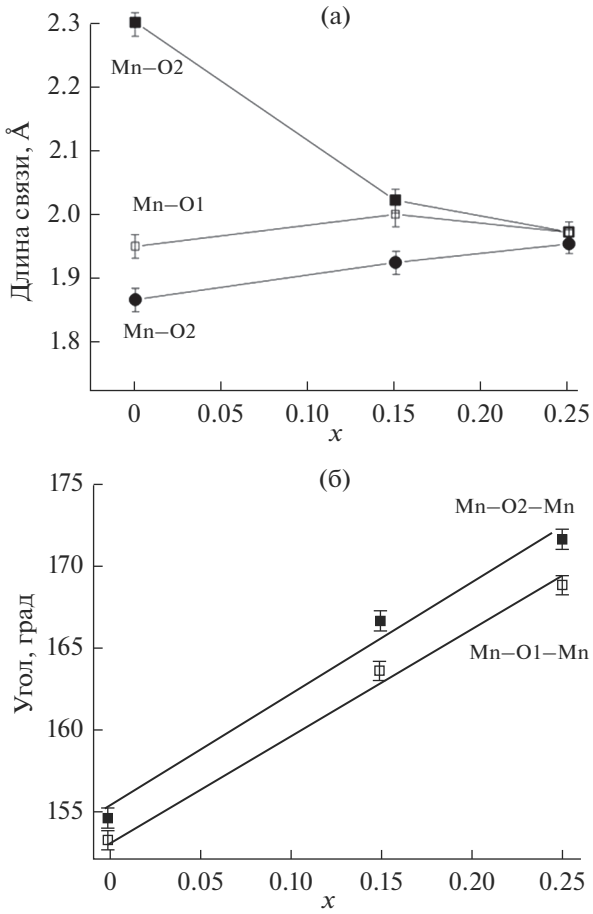


Рис. 3. Зависимости длин связей (а) и углов (б) от концентрации бария в манганитах $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25).

рядоченную O-фазу. В допированных манганитах празеодима переход $O' \rightarrow O$ менее выражен, поскольку в них меньше ян-теллеровских ионов Mn^{3+}, соответственно, меньше искажения решетки. Для $x = 0.15$ фиксируется эндоэффект (кривая ДСК) в температурном диапазоне 270–370°C, обусловленный разрушением ян-теллеровского искажения. Подобное поведение зафиксировано для манганитов неодима, допированных барием ($x = 0.15$) в работах [19–22].

Следует отметить, что температура ян-теллеровского перехода в образцах манганитов неодима несколько выше, чем в манганитах празеодима, что, вероятно, обусловлено изменением фактора толерантности при варьировании редкоземельного элемента [1, 18]. Для образца $Pr_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$ ян-теллеровский переход не наблюдается (рис. 4), что также характерно для манганита неодима с концентрацией бария $x = 0.25$ [20]. Отсутствие ян-теллеровского перехода в этом образце обусловлено превышением критической концентрации ионов Ba^{2+}, замещающих ионы Pr^{3+}, что приводит к увеличению содержания ионов Mn^{4+} и снятию ян-теллеровских искажений. Дальнейший нагрев на воздухе приводит к изменению структурного состояния образцов. Переход образцов с $x = 0$, 0.15 в псевдокубическую структуру на кривых ДСК проявляется эндоэффектами при $t = 998.4$°C и $t = 1110$°C соответственно (рис. 4). Для образца с $x = 0.25$ этот эффект проявляется при более низких температурах (рис. 5в) и не фиксируется по данным термоанализа.

Таблица 2. Структурные характеристики образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ (x = 0, 0.15, 0.25)

Образец	$PrMnO_3$	$Pr_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$	$Pr_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$
Pr/Ba–O1	2.4740(2)	2.2556(2)	2.4226(1)
	2.3999(1)	2.6436(1)	2.7106(1)
	–	2.9477(1)	2.8268(1)
Pr/Ba–O2	2.5886(1)	3.0943(1)	3.0303(2)
	2.3651(2)	2.5304(1)	2.5222(1)
	2.6834(1)	2.7643(1)	2.7945(2)
	–	2.6491(1)	2.6865(3)
Mn–O1	1.9497(1) × 2	1.9991(1) × 2	1.9719(1) × 2
Mn–O2	2.2643(1) × 2	2.0221(1) × 2	1.9721(1) × 2
Mn–O2	1.8658(1) × 2	1.9243(2) × 2	1.9536(2) × 2
Mn–O1–Mn	153.11(2) × 2	163.43(2) × 2	168.21(1) × 2
Mn–O2–Mn	154.51(2) × 2	166.72(2) × 4	171.71(1) × 4
W_{Rp},%	14.2	14.8	14.2
R_p,%	10.3	10.3	9.1
χ^2	2.98	2.15	1.79
R_{Br},%	5.76	4.72	5.01

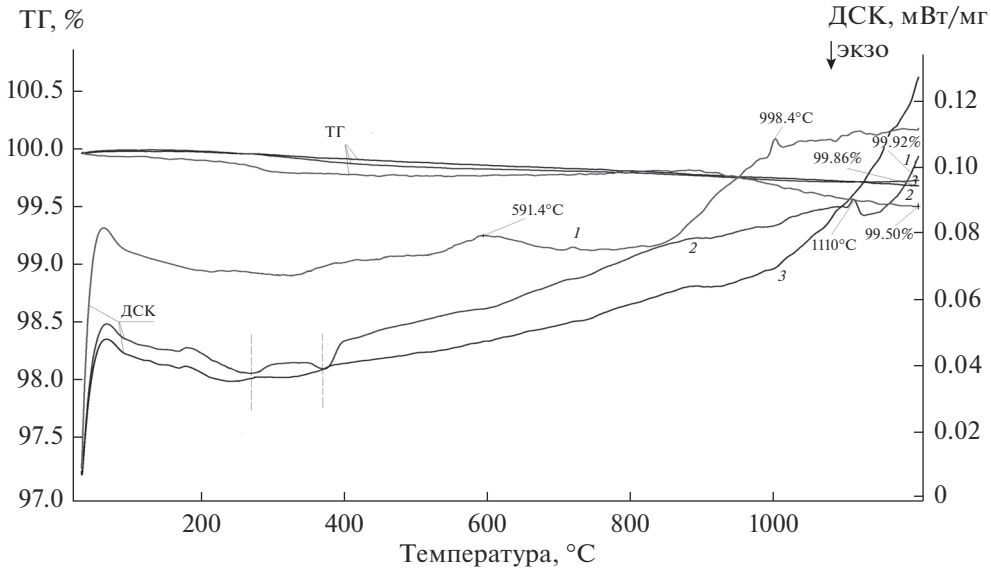


Рис. 4. Результаты термического анализа образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0$ (*1*), 0.15 (*2*), 0.25 (*3*)).

Методами высокотемпературной рентгенографии в образцах $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.15) обнаружен ян-теллеровский переход из орбитально упорядоченной (*O*') в орбитально разупорядоченную (*O*) фазу, сопровождаемый эндотермическим эффектом на ДСК-кривых. Это фазовый переход II рода, скачка объема элементарной ячейки не наблюдается. На рис. 5а и 5б приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образцов с $x = 0$. и 0.15 соответственно. В этих образцах сначала происходит ян-теллеровский переход, затем при повышении температуры наблюдается переход к псевдотетрагональной фазе с соотношением параметров $a \approx c/\sqrt{2} < b$. Температура фазового перехода, обусловленная кооперативным эффектом Яна–Теллера, значительно снижается с увеличением концентрации бария. При $x = 0$ переход осуществляется в интервале температур 650–700°C, при $x = 0.15$ этот интервал снижается до 350–400°C. Дальнейший нагрев до 1100°C вызывает переход к псевдокубической фазе с соотношением параметров $a \approx c\sqrt{2} \approx b$. Как показывает рис. 5в, при комнатной температуре для образца $Pr_{0.75}Ba_{0.25}MnO_3$ наблюдается следующее соотношение параметров элементарной ячейки: $b < a < c\sqrt{2}$. При 400°C наблюдается переход в псевдотетрагональную фазу с соотношением $b < a \approx c\sqrt{2}$, которое сохраняется вплоть до $t = 1200$°C.

Исследование электропроводности. Температурные зависимости электропроводности исследуемых манганитов в координатах Аррениуса имеют вид выгнутых кривых (рис. 6). Увеличение проводимости с ростом температуры свидетельствует о ее полупроводниковом характере для всех составов во всем исследованном интервале температур. Введение бария в подрешетку празеодима в концентрации $x = 0.15$ приводит к значительному увеличению электропроводности. При повышении концентрации бария до $x = 0.25$ электропроводность возрастает, однако скорость этого процесса замедляется, возможно, из-за структурного упорядочения, вызванного уменьшением ян-теллеровских ионов Mn^{3+}. Изменение структурных характеристик могло сказаться на подвижности носителей тока, замедлив рост электропроводности. Введение двухвалентных катионов бария в позицию трехвалентного празеодима приводит к появлению акцепторных дефектов замещения Ba'_{Pr} в манганитах. Для компенсации избыточного отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_O^{\cdot\cdot}$) и электронных дырок $h^{\cdot}$, локализованных на ионах празеодима и марганца. При увеличении концентрации допанта количество носителей заряда растет, что приводит к повышению электропроводности образцов. Наши данные согласуются с данными [23], где при $x = 0.4$ значения электропроводности несколько выше полученных нами, что является следствием увеличения концентрации допанта.

При пониженных температурах электропроводность манганитов повышается на 70% по сравнению с недопированным образцом, а при более высоких температурах (более 700°C) – на 20%. При относительно низких температурах, когда изменение содержания кислорода незначительно, рост электропроводности можно связать с увеличением

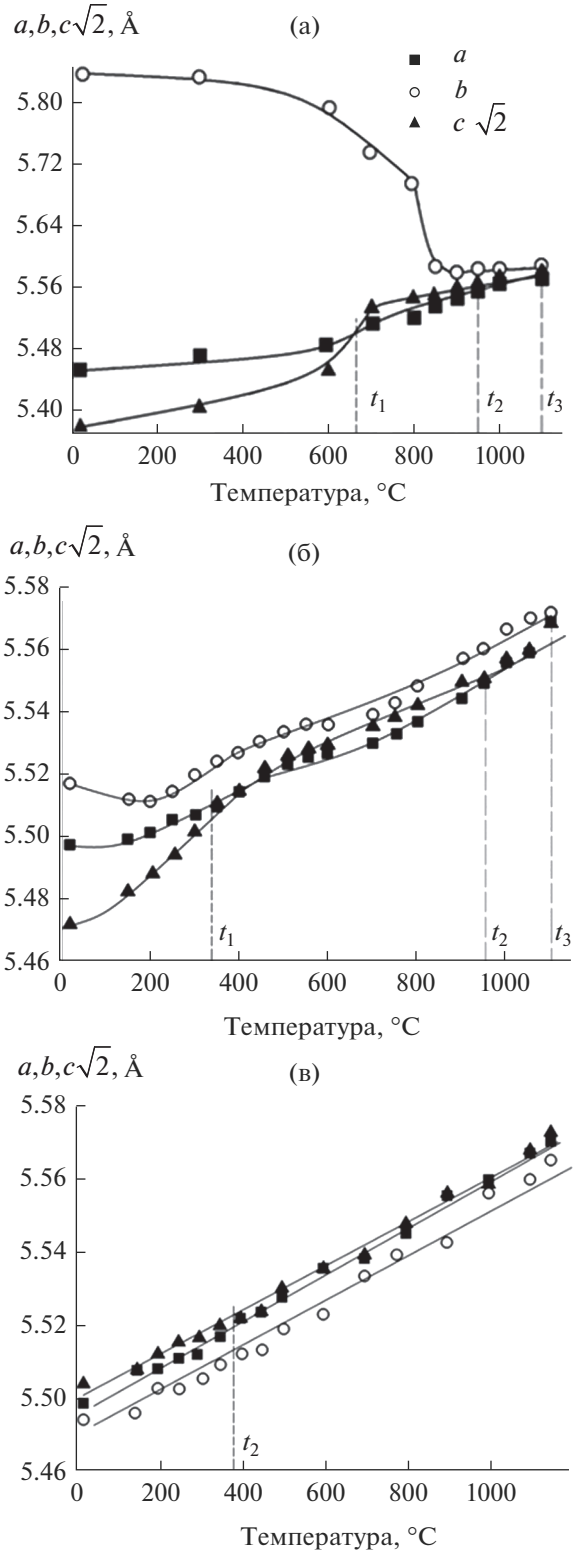


Рис. 5. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ с $x = 0$ (а), $x = 0.15$ (б), $x = 0.25$ (в): t_1 – температура ян-теллеровского перехода, t_2 – температура перехода в псевдотетрагональную фазу, t_3 – температура перехода в псевдокубическую фазу.

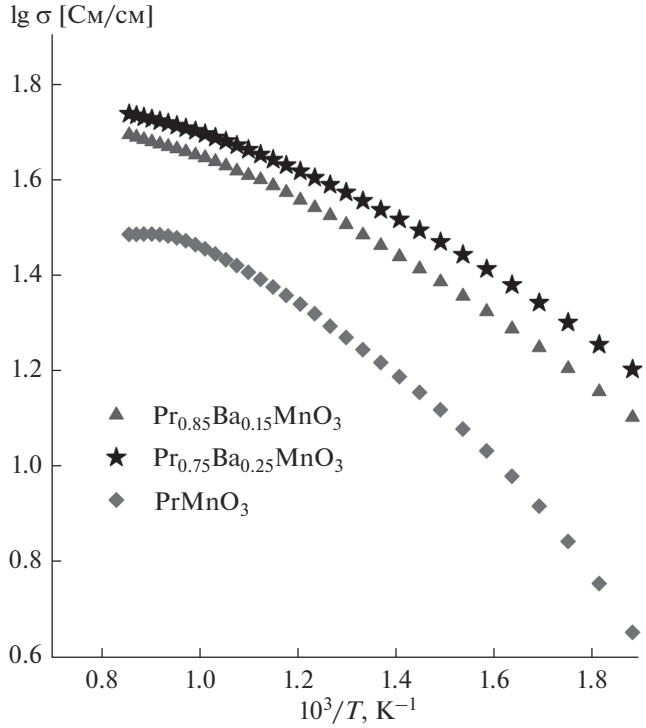


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности образцов $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0$, 0.15, 0.25).

подвижности и концентрации электронных носителей заряда по реакции

$$2M^{\times} = M^{\bullet} + M',$$

где M – Mn.

Увеличение температуры приводит к выходу кислорода из кристаллической решетки оксидов, существенному увеличению количества кислородных вакансий и, следовательно, уменьшению концентрации наиболее подвижных электронных дырок.

Энергия активации (E_a) исследованных манганитов практически не зависит от уровня концентрации допанта, но несколько увеличивается при понижении температуры: от –0.15 эВ при $t = 180°C$ до –0.22 эВ при $t = 900°C$. Недопированный образец $PrMnO_3$ при пониженных температурах имеет более высокую энергию активации $E_a = -0.38$ эВ по сравнению с допированными барием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частичное замещение трехвалентных ионов празеодима в А-позициях перовскитоподобной структуры $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ двухвалентными катионами бария приводит к изменению длин связей марганец–кислород и наклона октаэдра MnO_6, что сказывается на величине ян-теллеровского

искажения этих октаэдров и при высокой концентрации бария ($x = 0.25$) препятствует его проявлению.

В образцах $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0, 0.15$) при повышении температуры происходит ян-теллеровский переход $O' \rightarrow O$, причем его температура значительно понижается с ростом концентрации допанта.

Установлено, что манганиты празеодима $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0, 0.15, 0.25$) имеют полупроводниковый характер проводимости. Введение допанта приводит к значительному повышению электропроводности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barnabé A., Millange F., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., van Tendeloo G., Laffez P.* Barium-Based Manganites $Ln_{1-x}Ba_xMnO_3$ with Ln = {Pr, La}: Phase Transitions and Magnetoresistance Properties // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 252–259.
2. *Truchanov S.V., Troyanchuk I.O., Fita I.M., Szymczak H., Bärner K.* Comparative Study of the Magnetic and Electrical Properties of $Pr_{1-x}Ba_xMnO_{3-\delta}$ Manganites Depending on the Preparation Conditions // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 237. P. 276–282.
3. *Liu Yu-Kuai, Yin Yue-Wei, Li Xiao-Guang.* Colossal Magnetoresistance in Manganites and Related Prototype Devices // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. № 8. 087502.
4. *Zeeshan Ur Rehman, Anwar M.S., Bon Heun Koo.* Influence of Barium Doping on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of $Pr_{1-x}Ba_xMnO_3$ // J. Supercond Nov. Magn. 2015. V. 28. P. 1629–1634.
5. *Truchanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M., Szymczak H., Bärner K.* Magnetic and Electrical Properties of $LBaMn_2O_{6-y}$ (L = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) Manganites // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 184424.
6. *Salamon M., Jaime M.* The Physics of Manganites: Structure and Transport // Rev. Modern Phys. 2001. V. 73. P. 583–628.
7. *Zener C.* Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Comyountls of Manganese with Perovskite Structure // Phys. Rev. 1951. V. 82. № 3 P. 403–405.
8. *Kumar D., Sankar J., Narayan J., Singh Rajiv K., Majiumdar A.K.* Low-Temperature Resistivity Minima in Colossal Magnetoresistive $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin Films // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 094407.
9. *Tomioka Y., Asamitsu A., Morimoto Y., Kuwahara H., Tokura Y.* Collapse of Charge-Ordered State under Magnetic Field in $Pr_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 5108.
10. *Ramirez A.P., Schiffer P., Cheong S.-W., Bao W., Palstra T.T.M., Gammel P.L., Bishop D.J., Zegarski B.* Thermodynamic and Electron Diffraction Signature of Charge and Spin Ordering in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3188.
11. *Nakajima T., Yoshizawa H., Ueda Y.* A-site Randomness Effect on Structural and Physical Properties of Ba-based Perovskite Manganites // J. Phys. Soc. Jpn. 2004. V. 74. № 8. P. 2283–2291.
12. *Heilman Y.Y., Xue B., Lorenz B.J., Campbell J., Cmaidalka R.L., Meng Y.S., Wang, Chu C.W.* Distinct Insulating State below the Curie Point in $Pr_{0.7}Ba_{0\cdot3}MnO_3$ // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. 214423.
13. *Trukhanov S.V., Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Silibin M.V., Trukhanov A.V., Lobanovsky L.S., Szymczak H., Botez C.E., Troyanchuk I.O.* A-Site Ordered State in Manganites with Perovskite-like Structure Based on Optimally Doped Compounds $Ln_{0.70}Ba_{0.30}MnO_3$ (Ln = Pr, Nd) // J. Rare Earths. 2019. V. 37. P. 1242–1249.
14. *Arulraj A., Dinnebier R.E., Carlson S., Hanfland M., van Smaalen S.* Strain Effects in Perovskite Manganites // Prog. Solid State Chem. 2007. V. 35. P. 367–377.
15. *Toby B.H.* EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210–213.
16. *Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М., Козин В.М.* Фазовая диаграмма системы Pr–Mn–O в координатах состав-температура-давление кислорода // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 5. С. 725–730.
17. *Hcini S., Zemni S., Triki A., Rahmouni H., Boudard M.* Size Mismatch, Grain Boundary and Bandwidth Effects on Structural, Magnetic and Electrical Properties of $Pr_{0.67}Ba_{0.33}MnO_3$ and $Pr_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ Perovskites // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. P. 1394–1400.
18. *Alonso J.A., Martinez-Lope M.G., Casais M.T.* Evolution of the Jahn-Teller Distortion of MnO_6 Octahedra in $RMnO_3$ Perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A Neutron Diffraction Study // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 917–923.
19. *Ведмидь Л.Б., Федорова О.М.* Термическая стабильность $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ ($x = 0; 0.15$) (A = Ba, Sr) // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 9. С. 1297–1302.
20. *Vedmid' L., Fedorova O., Balakireva V., Balakirev V.* Influence of Temperature and Oxygen Pressure on the Stability of Barium or Strontium Doped Neodymium Manganites // Proc. Appl. Ceram. 2020. V. 14. № 3. P. 203–209.
21. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Димитров В.М.* Влияние давления кислорода на термодинамическую стабильность $Nd_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1087–1091.
22. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Кожина Г.А., Балакирева В.Б., Балакирев В.Ф.* Влияние концентрации допанта в твердых растворах $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ (A = = Ba, Sr) на электропроводность и структурные переходы в интервале температур 20–1200°C // ДАН. Химия. Науки о материалах. 2020. Т. 492–493. С. 149–156.
23. *Ishihara T., Kudo T., Matsuda H., Takita Y.* Doped $PrMnO_3$ Perovskite Oxide as a New Catode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 5. P. 1519–1524.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 419–428

УДК 544.032.2:549.678:544.723.212

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ КАК РЕГУЛЯТОР ИХ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ

© 2021 г. О. Н. Дабижа[1, 3, *], Т. В. Дербенева[2], Т. В. Хамова[3], О. А. Шилова[3]

[1]Забайкальский институт железнодорожного транспорта, ул. Магистральная, 11, Чита, 672040 Россия

[2]Забайкальское агентство технической экспертизы, ул. Горбунова, 18а, Чита, 672040 Россия

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

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.
После доработки 28.11.2020 г.
Принята к публикации 29.11.2020 г.

Исследовано влияние фазового состава клиноптилолитовых пород и и дозы подведенной механической энергии в вибрационном истирателе на их физические свойства и сорбцию нефти. Установлено, что следствиями механоактивации на воздухе являются аморфизация, превращение “цеолитной” воды в “гидроксильную” и перераспределение электронной плотности в Al–O–Si-каркасе клиноптилолита. При дозе механической энергии 2.16 кДж/г образуются молекулярно-плотные агрегаты, что отражается в уменьшении удельной поверхности по БЭТ. Найдено, что для повышения нефтеемкости оптимально применять активацию клиноптилолит-стильбитовой породы в воздушной среде при дозе подведенной механической энергии 5.04 кДж/г.

Ключевые слова: механоактивация, цеолиты, клиноптилолит, сорбция, нефтеемкость

DOI: 10.31857/S0002337X21040035

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, бесконечный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров AlO_4 и SiO_4 [1]. Клиноптилолиты представляют значительный интерес в связи с их практическим использованием в качестве сорбентов [2, 3], катализаторов [4]. Известно о повышении селективности к Sr^{2+} и Cr^{2+} [5], реакционной способности [6], сорбционных свойств [7] посредством предварительной механической обработки цеолитов в вибрационной и планетарной центробежной М-3 мельницах [5], пружинной мельнице [6], планетарной мельнице АГО-3 и вибрационной конусной дробилке ВКМД-6 [7]. Оптимизация процесса активации природных цеолитов и контроль их свойств [8] представляют собой актуальные теоретическую и практическую задачи.

Механоактивация позволяет уменьшить размер частиц порошка в среднем от 60 до 0.250 мкм с наличием значительной доли частиц размерами до 50 нм [9]. Степень механохимической активации характеризуют удельной дозой D (кДж/г) подведенной механической энергии [10]. При дозах механической активации клиноптилолита до 0.5–0.7 кДж/г увеличиваются его удельная поверхность и внутренняя пористость [5]. Увеличение адсорбционной способности клиноптилолитовых пород связывают с уменьшением размера пор, увеличением их количества, более высокой степенью заполнения объема пор [11].

Однако в кинетике измельчения минералов имеется вторая стадия – агрегация [12]. Авторы [7] указывают на оптимальные для максимальной удельной поверхности и сорбционной активности порошков клиноптилолита время и режим механоактивации в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-3 и в вибрационной конусной дробилке ВКМД-6: 160 с и 8 размолов соответственно. В работе [13] показано, что измельчение цеолита увеличивает сорбцию NH_4^+, а аморфизация не приводит к снижению его сорбционных свойств. Выявлено существование взаимосвязи рабочих параметров измельчения и характеристик материала [14]. Клиноптилолиты изучены как сорбенты катионов металлов [2, 5, 13], меньше – как нефтесорбенты [3, 7, 15].

Цель настоящей работы – исследование влияния фазового состава клиноптилолитовых пород и дозы подведенной механической энергии в вибрационном истирателе на воздухе на их физические свойства и сорбцию нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механоактивацию воздушно-сухих клиноптилолит-стильбитовой (I) и клиноптилолитовой (II) пород (Холинское и Шивыртуйское месторождения) проводили в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 3, 5, 7, 10 мин, что в работе обозначено как *a*, *b*, *c*, *d* соответственно. Загрузка минерального порошка в стальной размольный стакан составляла 50 г, частота колебаний – 23.4 Гц, установленная мощность – 1.5 кВт. Величину дозы рассчитывали по соотношению $D = J\tau$, где $J = 12$ Вт/г – энергонапряженность виброистирателя ИВЧ-3, τ – продолжительность измельчения, с. Следовательно, дозы подведенной к минеральным породам механической энергии составляли: 2.16 (*a*), 3.60 (*b*), 5.04 (*c*), 7.20 кДж/г (*d*).

Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа – энергодисперсионным рентгеновским спектрометром модели INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания) на базе Центра коллективного пользования “Прогресс” ФГБОУ ВО ВСГУТУ (г. Улан-Удэ, Бурятия). Тонкий слой платины на непроводящий образец напыляли с применением установки JFC-1600 (Великобритания). Данные рентгеноспектрального анализа приведены за вычетом содержания углерода и платины после пересчета на 100%. Линейные размеры субмикронных частиц на РЭМ-изображениях измеряли с помощью приложения Altami Studio.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (излучение CuK_α, Ni-фильтр, $U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, $2\theta = 3°–65°$, шаг сканирования 0.05°) и расшифровывали с помощью программы поиска фаз Diffrac^{plus} (PDF-2, 2007 г.). Относительную степень аморфизации (x) клиноптилолита рассчитывали по формуле

$$x = 1 - (\Sigma I/I_0)/(\Sigma I/I_0)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $\Sigma I/I_0$ – сумма интенсивностей рефлексов клиноптилолита в области $2\theta = 22°–26°$ [16].

ИК-спектры регистрировали инфракрасным фурье-спектрометром SHIMADZU FTIR-8400S в области 4000–400 см$^{-1}$, формируя таблетки 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$^{-1}$.

Термогравиметрические (**ТГ**), дифференциальные термогравиметрические (**ДТГ**) кривые и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) регистрировали синхронным термоанализатором STA 449F1 NETZSCH ($m = 20–22$ мг, $t = 25–800$°C, Pt-тигли, динамичная атмосфера аргона, скорость нагрева 20°C/мин).

Насыпную и истинную плотности определяли гравиметрическим и пикнометрическим методами соответственно, используя в качестве рабочей жидкости керосин (ТС-1, $d_{20°C} = 0.78$ г/см^3).

Гигроскопическую влажность измеряли гравиметрическим методом по ГОСТ 28268-89 с помощью весов AR2140.

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, используя модели Брунауера–Эммета–Теллера (**БЭТ**) и Ленгмюра, на установке Quantachrome NOVA 1200e. Минеральные образцы массой 0.12–0.20 г помещали в ячейку и подвергали вакуумированию при 373 K в течение 17 ч. Распределение пор по размерам изучали по изотерме десорбции исходя из модели цилиндрических пор методом Баррета–Джойнера–Халенда (**БДХ**). Для всех полученных изотерм адсорбции уравнения БЭТ выполняются в интервале p/p_0 от 0.05 до 0.20 с коэффициентами корреляции $R^2 \geq 0.9999$.

Нефтеемкость на твердой поверхности измеряли, помещая 1 г сорбента на чистую сетку. Сорбент внутри сетки погружали в нефть и выдерживали 15 мин. Затем сетку с насыщенным сорбентом вынимали, давая стечь избытку нефти, взвешивали на весах Shimadzu AX200. Принимали во внимание массы самой сетки и удерживаемой на ней нефти.

Нефтеемкость на водной поверхности определяли при 20 ± 5°C, учитывая толщину слоя углеводорода на поверхности воды. Минеральный порошок массой 1 г помещали на сетку с размером ячейки 1 мм, погружали в 50 мл искусственной морской воды (содержание в дистиллированной воде (г/л): 27.5 NaCl, 5.0 $MgCl_2$, 2.0 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 1.0 KCl, 0.5 $CaCl_2$, 0.001 $Fe_2(SO_4)_3$) с разлитыми 5 мл нефти на ее поверхности. При этом обеспечивали сохранение плавучести сетки с порошком в пределах емкости. Спустя 24 ч ± 30 мин, насыщенный сорбент вынимали и выдерживали около 30 ± 3 с, чтобы стекла нефть. Находили среднее значение из трех проведенных опытов. Погрешность вычисляли при доверительной вероятности $\alpha = 0.90$. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле

$$K = \frac{m_{\text{н}}}{m_{\text{с}}} = \frac{m_2 - m_3}{m_1}, \quad (2)$$

где $m_{\text{н}}$ – масса собранной нефти, $m_{\text{с}}$ – масса сухого сорбента, m_2 – масса насыщенного сорбента с сеткой, m_3 – масса нефтезагрязненной сетки (холостой опыт), m_1 – масса сухого сорбента с сеткой [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РЭМ-изображениям (рис. 1), исходная клиноптилолит-стильбитовая порода (I) содержит частицы призматического габитуса с четко очерченными гранями, а клиноптилолитовая

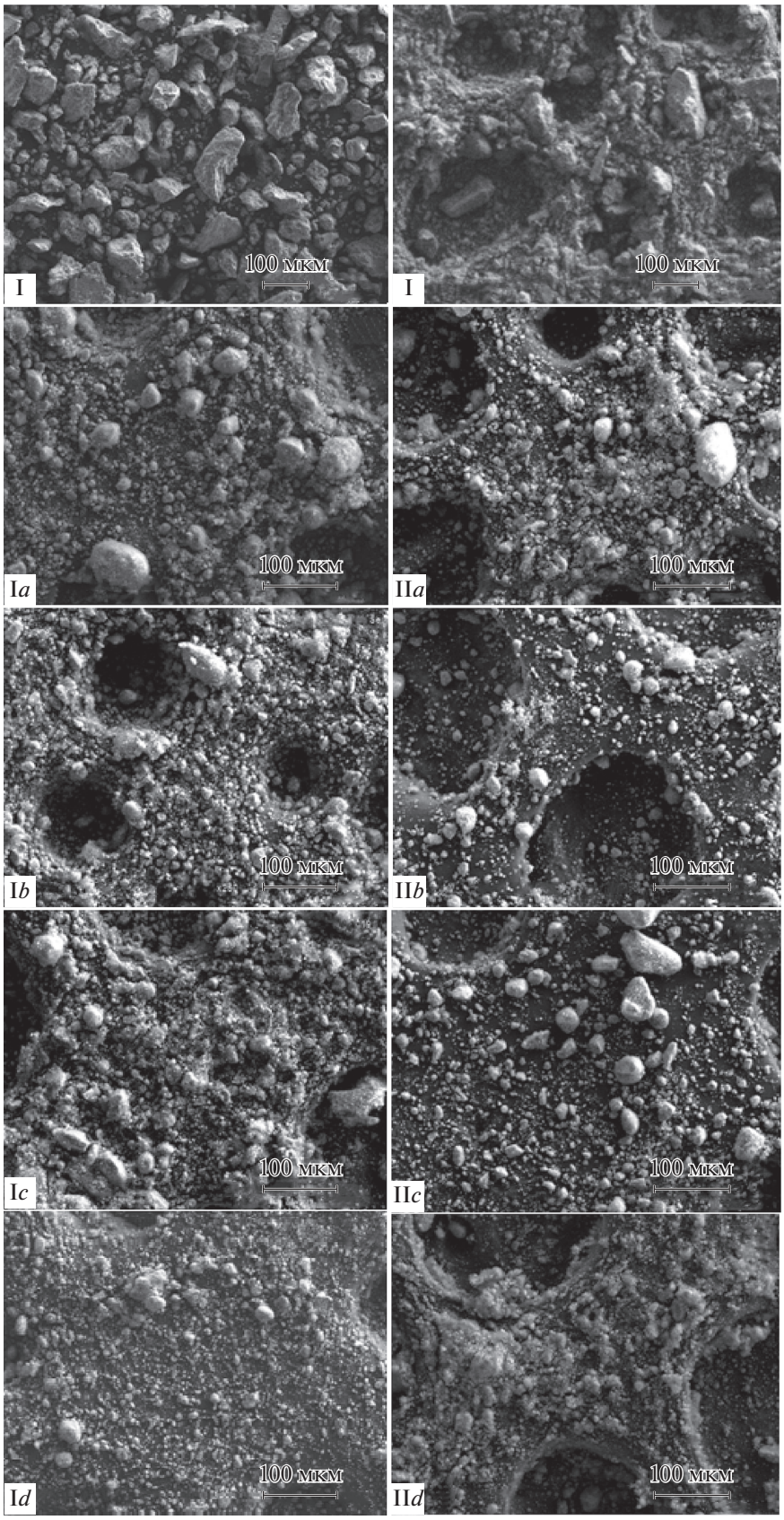


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a*, *b*, *c*, *d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

Таблица 1. Элементный состав исходных и механически активированных клиноптилолитов

Образец	Порода	*w*, мас. %								Si : Al
		O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Mg	
I	Клиноптилолит-стильбитовая	55.67 ± 6.39	1.20 ± 0.11	6.48 ± 1.07	32.21 ± 5.04	3.06 ± 0.07	1.29 ± 0.39	0.56 ± 0.17	0.12 ± 0.11	4.97
I*a*		51.72 ± 6.03	1.01 ± 0.28	6.50 ± 0.57	34.86 ± 4.52	3.73 ± 0.78	1.45 ± 0.57	0.74 ± 0.20	–	5.15
I*b*		54.66 ± 4.74	1.20 ± 0.21	6.30 ± 0.56	32.66 ± 3.41	3.43 ± 0.64	1.08 ± 0.18	0.50 ± 0.20	0.21 ± 0.02	4.97
I*c*		56.28 ± 3.91	1.20 ± 0.19	6.27 ± 0.60	31.72 ± 2.90	3.06 ± 0.49	1.03 ± 0.19	0.43 ± 0.08	–	4.86
I*d*		53.27 ± 10.36	1.00 ± 0.38	6.10 ± 0.95	33.93 ± 6.74	3.54 ± 2.00	1.64 ± 1.26	0.53 ± 0.20	–	5.35
II	Клиноптилолитовая	60.70 ± 2.44	0.73 ± 0.09	6.54 ± 0.80	27.14 ± 3.47	1.63 ± 1.12	1.63 ± 0.03	1.07 ± 0.73	0.56 ± 0.07	4.14
II*a*		56.19 ± 4.27	0.93 ± 0.12	6.84 ± 0.59	29.86 ± 3.25	2.22 ± 0.37	1.74 ± 0.37	1.61 ± 0.20	0.61 ± 0.07	4.19
II*b*		51.57 ± 5.89	0.97 ± 0.22	7.13 ± 0.65	32.36 ± 3.71	2.58 ± 0.43	2.33 ± 0.44	2.48 ± 0.65	0.58 ± 0.02	4.36
II*c*		56.12 ± 5.89	0.93 ± 0.13	6.66 ± 0.57	29.71 ± 4.08	2.13 ± 0.50	1.89 ± 0.48	1.91 ± 0.43	0.64 ± 0.11	4.28
II*d*		61.17 ± 3.67	0.95 ± 0.31	6.25 ± 0.68	26.48 ± 3.09	1.60 ± 0.43	1.45 ± 0.23	1.46 ± 0.18	0.63 ± 0.04	4.07

Примечание. Приведены средние значения пяти спектров и стандартные отклонения.

порода (II) состоит из мелких, с редкими включениями крупных, призматических частиц. Выявлено, что увеличение дозы механической энергии приводит к повышению дисперсности частиц и появлению у них окатанной формы. Начиная с $D = 2.16$ кДж/г на РЭМ-изображениях активированных образцов (I*a*–I*c*; II*a*–II*c*) наблюдаются агрегаты квазисферической формы, указывающие на самопроизвольную агрегацию активированных частиц. Это согласуется с данными [18] об образовании молекулярно-плотных агрегатов минералов кварца, корунда и др. Однако эффект самопроизвольной агрегации активированных минеральных частиц становится менее заметным на РЭМ-изображениях образцов I*d* и II*d*. Выявлено, что увеличение дозы подведенной механической энергии повышает в клиноптилолитовых породах долю частиц размером от 1 до 20 мкм на 60–80%.

Данные рентгеноспектрального анализа свидетельствуют (табл. 1), что исследуемые образцы относятся к высококремнистым цеолитам. Известно [19], что адсорбционная активность цеолитов увеличивается с ростом отношения Si : Al, которое составляет 5 (I*a*–I*d*) и 4 (II*a*–II*d*).

На дифрактограммах механоактивированных образцов I*a*–I*c*, II*a*–II*c* (рис. 2) наблюдаются рентгеноаморфное гало и уменьшение количества и интегральной интенсивности рефлексов клиноптилолита. Относительная степень аморфизации клиноптилолита (табл. 2) увеличивается у образцов I*a*–I*c*, при этом уменьшаются интенсивности рефлексов фазы клиноптилолита. Однако на рентгенограммах образцов II*a*–II*c*, напротив, имеет место аморфизация примесной фазы кварца, в результате чего относительная степень аморфизации клиноптилолита уменьшается. Следует отметить, что после дозы 7.20 кДж/г (образцы I*d* и II*d*) степень аморфизации клиноптилолита уже изменяется в обратном по отношению к указанному порядке.

ИК-спектры исходных минеральных пород (рис. 3) содержат в области валентных колебаний ОН-групп молекул воды ПП при 3622 (I; II) и 3450 см$^{-1}$ (I, II*a*), которые трансформируются в спектрах механоактивированных образцов I*a*–I*c*, II*b*–II*d* в доминирующую ПП при 3620 см$^{-1}$. В механоактивированных образцах по сравнению с исходными, как правило, увеличивается относительная интенсивность ПП при 3620 см$^{-1}$: 0.26 и 0.37, 0.33, 0.46, 0.17 (I и I*a*–I*d*); 0.40 и 0.57, 0.30, 0.36, 0.46 (II и II*a*–II*d*), что указывает на образование дополнительных бренстедовских кислотных центров. Исчезновение ПП при 3450 см$^{-1}$ (I*a*–I*c*; II*b*, II*c*) свидетельствует о разрушении ОН-связей ассоциатов молекул воды вследствие механической активации. При этом происходит разрыв дефектных Si–O–Si- и возникновение Si–OH-связей, т.е. превращение “цеолитной” воды в “гидроксильную”. Изменения затрагивают область частот 1200–1100 см$^{-1}$, относимую к антисимметричным валентным колебаниям внешних связей Si–O–Al [1]. У механоактивированных образцов регистрируется повышение относительной интенсивности этой ПП: 0.69, 0.82, 0.82 (I*a*, I*b*, I*c*); 0.74, 0.57, 0.69 (II*a*, II*b*, II*c*) по сравнению с исходными 0.60 и плечо ~0.50 (II и I соответственно). При дозе 7.20 кДж/г в ИК-спектрах образцов наблюдается плечо ~0.50, 0.70 около ПП 1200 см$^{-1}$ (I*d*, II*d*). Имеется низкочастотное смещение ПП антисимметричных колебаний Si–O–Al при 1202 см$^{-1}$ (II) на 35 и 29 см$^{-1}$ (II*b* и II*c*), аналогичное смещение ПП у образцов I*a*–I*c*.

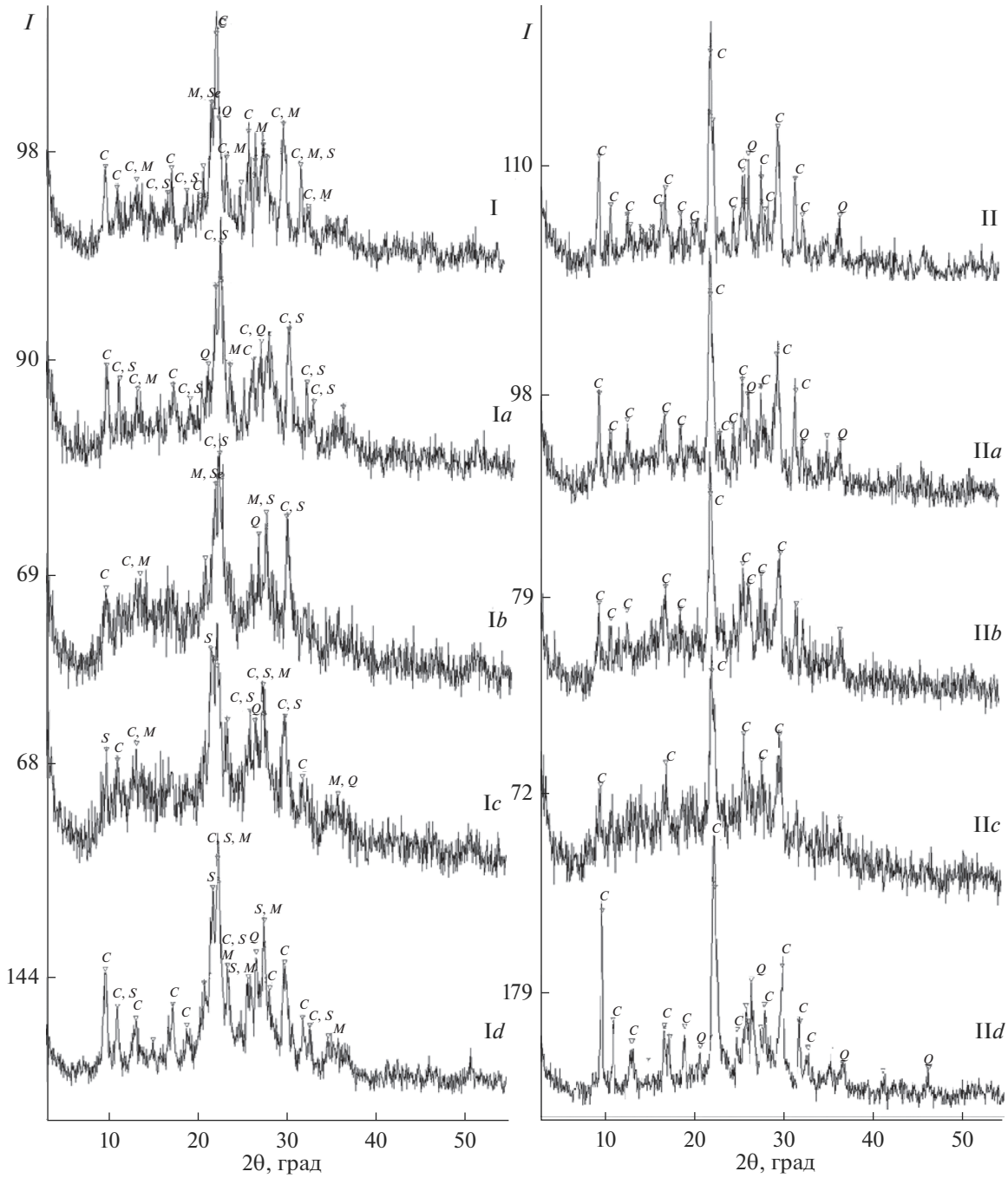


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a*, *b*, *c*, *d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно; *C* – клиноптилолит, *M* – микроклин, *S* – стильбит (десмин), *Q* – кварц.

Эти изменения обусловлены перераспределением электронной плотности в Al–O–Si-каркасе клиноптилолита. Выявлено также высокочастотное смещение ПП при 1047 см$^{-1}$ (I, II) на 2–8 (I*a*–I*d*) и 4–6 см$^{-1}$ (II*a*–II*d*) вследствие квантоворазмерного эффекта. Повышения сорбционной нефтеемкости можно ожидать у образцов, на ИК-спектрах которых возрастает относительная интенсивность ПП при 1200 см$^{-1}$ (I*c*, II*a*), что не противоречит данным [3].

Результаты ДСК–ДТГ–ТГ-анализов приведены в табл. 3. Смещения в область более низких температур ДТГ-минимумов на 8–13 и 17–27°C для образцов I*a*–I*d* и II*a*–II*d* соответственно указывают на более низкую энергоемкость процесса дегидратации клиноптилолитов. Эндоэффекты в области 680–730°C у образцов II, II*a*, II*b*, II*c*, II*d*

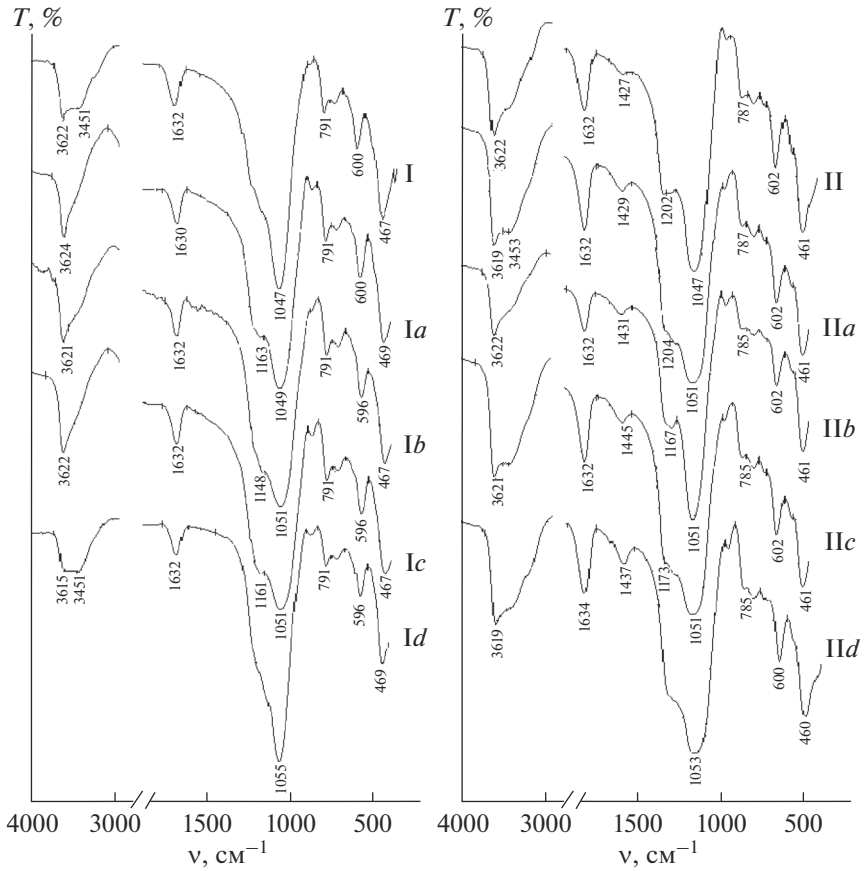


Рис. 3. ИК-спектры образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a*, *b*, *c*, *d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кД/г соответственно.

Таблица 2. Фазовые и структурные изменения клиноптилолитовых пород при механоактивации

Образец	Порода	*D*, кДж/г	Фазовый состав, %				Оценка относительной степени аморфизации (*x*) клиноптилолита	
			C	*S*	*M*	*Q*	$\Sigma I/I_0$	*x*
I	Клиноптилолит-стильбитовая	0	40	23	29	8	1000 + 379.85 + 205.9 = 1585.75	0
I*a*		2.16	45	22	24	9	676.47 + 234.2 + 423.31 = 1333.98	0.16
I*b*		3.60	30	42	24	4	419.89 + 128.63 + 385.37 = 933.89	0.41
I*c*		5.04	24	49	22	5	256.35 + 138.90 + 168.52 = 563.77	0.64
I*d*		7.20	35	32	28	5	368.42 +163.13 + 377.25 = 908.80	0.43
II	Клиноптилолитовая	0	83	–	–	17	1000 + 193.91 + 339.12 = 1533.03	0
II*a*		2.16	82	–	–	18	1000 + 205.75 + 419.64 = 1625.39	–0.06
II*b*		3.60	100	–	–	–	1000 + 297.28 + 484.27 = 1781.55	–0.16
II*c*		5.04	100	–	–	–	1000 + 0 + 579.31=1579.31	–0.03
II*d*		7.20	94	–	–	6	1000 +179.39 +319.66 = 1499.05	0.02

Примечание. *C* – клиноптилолит, *S* – стильбит, *M* – микроклин, *Q* – кварц.

Таблица 3. Потеря массы (Δm), минимумы дифференциальных термогравиметрических кривых ($ДТГ_{min}$), температуры тепловых эффектов на ДСК-кривых исходных и активированных клиноптилолитов (D – удельная доза подведенной механической энергии)

Образец	Порода	D, кДж/г	Δm, %		$ДТГ_{min}$, °C	t, °C		
			400°C	800°C		эндоэффекты		экзоэффекты
I	Клиноптилолит-стильбитовая	0	6.13	7.24	163	164	–	352
I*a*		2.16	6.80	7.74	150	172	–	351
I*b*		3.60	6.79	7.67	153	171	–	–
I*c*		5.04	6.84	7.70	155	174	–	351
I*d*		7.20	7.41	8.50	155	141	–	–
II	Клиноптилолитовая	0	8.74	11.18	192, 716	202	726	428
II*a*		2.16	8.93	11.15	165, 697	195	697	–
II*b*		3.60	8.90	11.11	178, 693	195	697	–
II*c*		5.04	9.26	11.14	175, 684	189	688	–
II*d*		7.20	9.79	11.98	175, 682	154	690	–

Таблица 4. Текстурные свойства механоактивированных клиноптилолитовых пород, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	Порода	$S_{уд}$, м^2/г							
		БЭТ	Ленгмюр	БДХ		$V_{пор}$, см^3/г	$d_{пор}$, нм	$V_{пор}$, см^3/г	$d_{пор}$, нм
				адсорбция	десорбция	адсорбция		десорбция	
I*a*	Клиноптилолит-стильбитовая	34.6	68.4	38.1	66.6	0.16	4.6	0.17	4.3
I*b*		31.6	51.0	23.9	48.6	0.15	7.8	0.15	3.9
I*c*		29.9	37.1	21.7	45.3	0.17	10.6	0.17	4.3
I*d*		32.3	40.1	21.4	32.8	0.25	10.6	0.26	4.2
II*a*	Клиноптилолитовая	28.8	52.5	35.0	39.4	0.12	2.6	0.12	2.2
II*b*		23.1	41.7	20.0	21.7	0.11	1.5	0.11	7.9
II*c*		26.7	48.8	29.4	34.6	0.21	5.1	0.21	5.1
II*d*		22.2	28.8	17.1	21.4	0.17	10.5	0.17	13.1

характерны для процесса декарбонизации. Потеря массы, которая хорошо видна на ТГ-кривых механоактивированных клиноптилолитов при 400°C, обусловлена дегидратацией образцов. Это свидетельствует об увеличении сорбционной воды в активированных образцах и связано с изменением размеров пор. В сравнении с образцом II для образцов II*a*–II*c* характерна меньшая потеря массы в температурном интервале от 600 до 800°C на 19–41%, сопровождаемая эндоэффектом при ~700°C. Это может указывать на уменьшение размеров частиц, что затрудняет удаление углекислого газа из зоны реакции. Данные, полученные методами ДСК и ТГ, согласуются с результатами ИК-спектроскопии, изложенными выше.

Ожидания, что удельная поверхность при активации клиноптилолитовых пород будет увеличиваться пропорционально дозе подведенной механической энергии, не оправдались. Максимальные удельные поверхности, определенные по методу БЭТ, имеют минеральные сорбенты I*a* и II*a* (табл. 4). Как известно [18], внутренняя межчастичная поверхность пор, образующихся при механоактивации плотных агрегатов-кластеров высокодисперсных частиц (см. рис. 1), недоступна для сорбции азота. Вследствие повышения дозы механической энергии с 2.16 (образцы I*a*, II*a*) до 7.20 кДж/г удельная поверхность уменьшается на величину 7–14 и 7–20% (I*b*–I*d* и II*b*–II*d* соответственно). Более высокие значения удельной

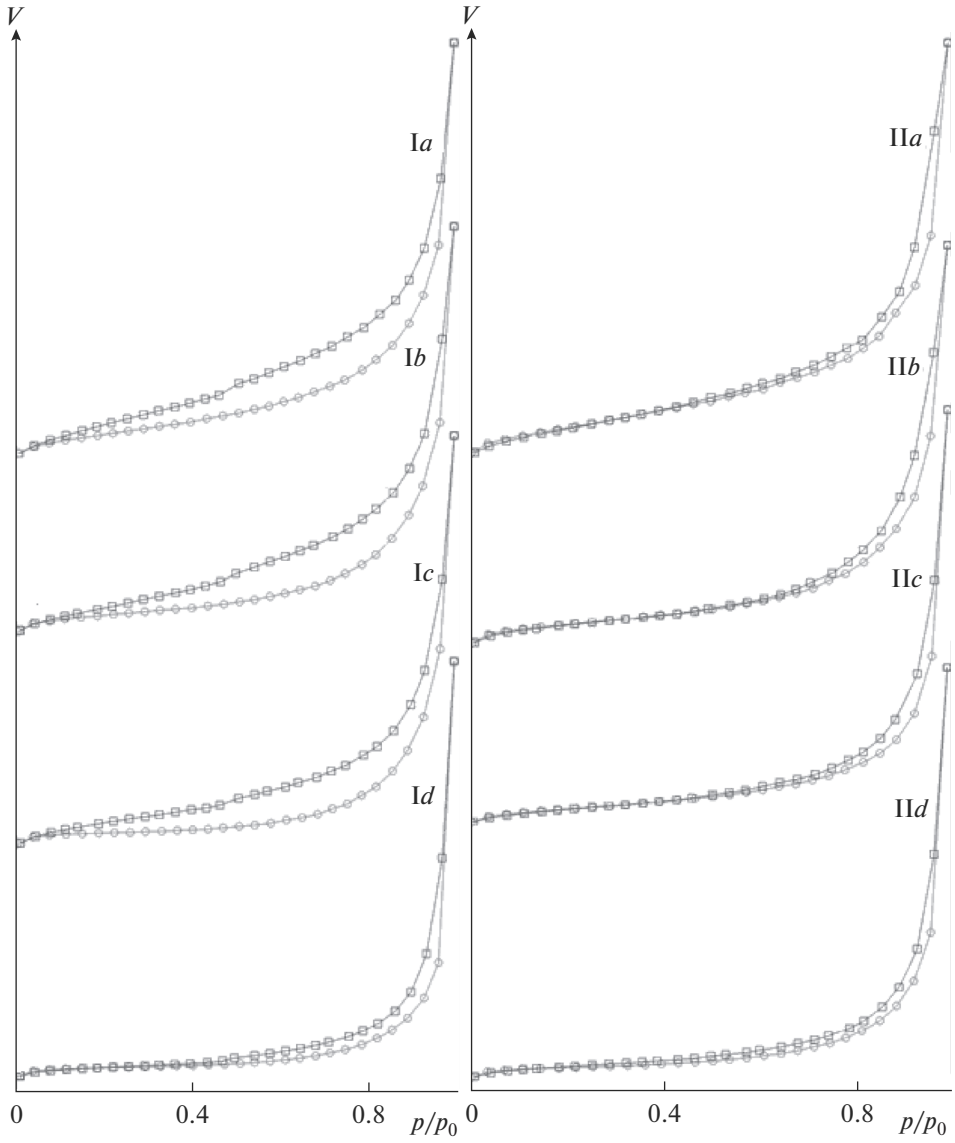


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a*, *b*, *c*, *d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

поверхности характерны для клиноптилолит-стильбитовых образцов (I*a*–I*d*). Подведение дозы механической энергии 7.20 кДж/г приводит к изменению протяженности и ширины петли капиллярно-конденсационного гистерезиса типа *E* между адсорбционной и десорбционной ветвями изотермы IV типа (I*d*, рис. 4, образец I*d*). Это можно объяснить полиминеральным составом этих образцов. Наблюдается сужение гистерезисной петли после $p/p_0 = 0.95$ для сорбентов II*b*–II*d*. Установлено, что увеличение дозы механической энергии с 2.16 до 7.20 кДж/г практически не изменяет пористость образцов I*a*–I*d* и увеличивает средний диаметр пор в 2 раза у образцов II*a*–II*d*. Широкие кривые с несколькими пиками механоактивированных клиноптилолитов (рис. 5) свидетельствуют о неоднородно-пористой структуре сорбентов с развитыми мезопорами.

Влияние удельной дозы подведенной механической энергии на физические и сорбционные свойства клиноптилолитов отражено в данных табл. 5. Обнаружено уменьшение на 26, 37, 42, 27 (22, 37, 43, 16%) насыпной плотности у активированных образцов I*a*–I*d* (II*a*–II*d*) после дозы подведенной механической энергии, равной 2.16, 3.60, 5.04 и 7.20 кДж/г соответственно. Гигроскопическая влажность в результате механического воздействия изменяется по-разному: у некоторых образцов понижается (I*a*, I*b*, I*d*, II*c*, II*d*), у остальных повышается (I*c*, II*a*, II*b*). Истинная плотность минеральных образцов вследствие механи-

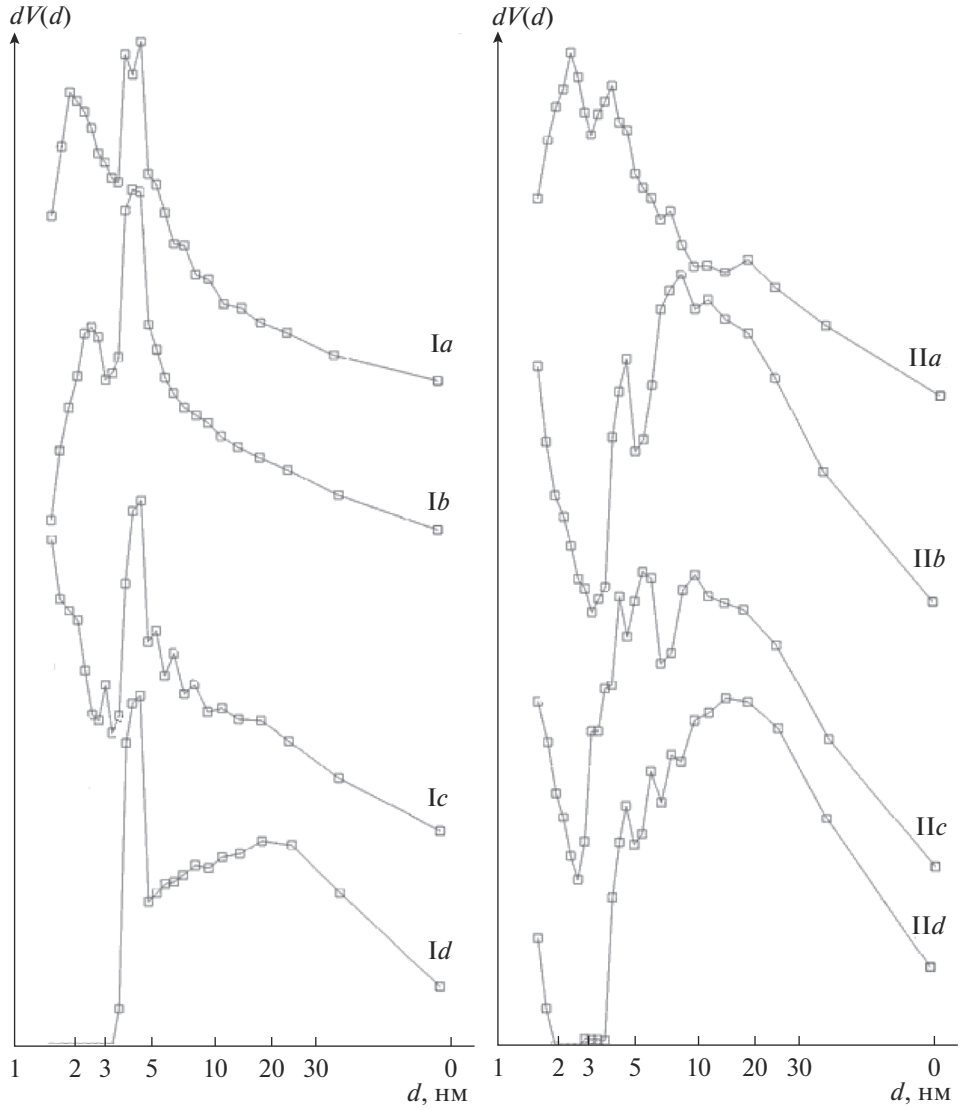


Рис. 5. Распределение пор по размерам в образцах: I – клиноптилолит-стильбитовая порода, II – клиноптилолитовая порода; *a*, *b*, *c*, *d* соответствуют дозам механической энергии, равным 2.16, 3.60, 5.04, 7.20 кДж/г соответственно.

Таблица 5. Влияние удельной дозы подведенной механической энергии (*D*) на насыпную ($\rho_н$) и истинную ($\rho_и$) плотность, гигроскопическую влажность (*W*) и нефтеемкость (*K*) на твердой (Т) и водной (В) поверхностях образцов

Образец	Породы	*D*, кДж/г	$\rho_н$, г/см^3	$\rho_и$, г/см^3	*W*, %	*K*, г/г	
						Т	В
I	Клиноптилолит-стильбитовая	0	0.950 ± 0.020	2.090 ± 0.027	5.46 ± 0.04	1.23 ± 0.06	1.21 ± 0.06
I*a*		2.16	0.699 ± 0.007	2.198 ± 0.038	4.88 ± 0.03	1.30 ± 0.07	1.27 ± 0.04
I*b*		3.60	0.601 ± 0.003	2.187 ± 0.033	5.41 ± 0.05	1.26 ± 0.07	1.17 ± 0.08
I*c*		5.04	0.549 ± 0.005	2.079 ± 0.031	5.75 ± 0.05	1.34 ± 0.08	1.40 ± 0.07
I*d*		7.20	0.697 ± 0.010	2.144 ± 0.024	4.73 ± 0.04	1.32 ± 0.09	1.01 ± 0.09
II	Клиноптилолитовая	0	0.869 ± 0.017	2.136 ± 0.009	6.43 ± 0.09	1.23 ± 0.04	1.21 ± 0.03
II*a*		2.16	0.677 ± 0.007	2.044 ± 0.025	6.74 ± 0.05	1.31 ± 0.04	1.33 ± 0.09
II*b*		3.60	0.550 ± 0.006	2.100 ± 0.035	6.48 ± 0.05	1.29 ± 0.08	1.21 ± 0.09
II*c*		5.04	0.499 ± 0.006	2.175 ± 0.017	5.94 ±0.05	1.32 ± 0.09	1.24 ± 0.08
II*d*		7.20	0.732 ± 0.010	2.151 ± 0.027	5.73 ± 0.09	1.31 ± 0.08	1.02 ± 0.09

ческой активации изменяется также по-разному: повышается (I*a*, I*b*, I*d*, II*c*, II*d*) и понижается (I*c*, II*a*, II*b*).

Установлено, что фазовый состав минеральных сорбентов (I, II) практически не влияет на способность сорбировать нефть на твердой поверхности (табл. 5). Обнаружено повышение сорбционной нефтеемкости модифицированных минеральных образцов относительно исходных на 2.5 (I*b*), 5–7 (I*a*, I*d*, II*a*–II*d*) и 9% (I*c*). При сорбции нефти на поверхности искусственной морской воды наблюдается максимальное увеличение нефтеемкости на 10 и 16% для образцов II*a* и I*c* соответственно. Выявлено незначительное повышение нефтеемкости на 5 и 2.5% (образцы I*a* и II*c*) или даже ее снижение на 3, 17 и 16% (образцы I*b*, I*d* и II*d*). Найдено, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению к нефти обладает образец I*c*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние активации на воздухе клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород в вибрационном истирателе ИВЧ-3 на их структуру и сорбционные свойства при дозах подведенной механической энергии от 2.16 до 7.20 кДж/г. Установлено, что механоактивация приводит к появлению рентгеноаморфной фазы, превращению “цеолитной” воды в “гидроксильную” и перераспределению электронной плотности в Al–O–Si каркасе клиноптилолита.

Показано, что увеличение дозы механической энергии от 2.16 до 7.20 кДж/г способствует развитию мезопористости (2–13 нм) и росту сорбционной активности к нефти природных цеолитов на твердой и водной поверхностях на 9 и 16% соответственно. Найдено, что для повышения нефтеемкости оптимально применять активацию клиноптилолит-стильбитовой породы в воздушной среде при дозе подведенной механической энергии 5.04 кДж/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. М.: Мир, 1976. 784 с.
2. *Kussainova M.Zh., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z., Pas S.* Structural Investigation of Raw Clinoptilolite over the Pb^{2+} Adsorption Process from Phosphoric Acid // J. Mol. Struct. 2019. V. 1184. P. 49–58.
3. *Обуздина М.В., Руш Е.А.* Исследование сорбционных характеристик модифицированных цеолитов методами инфракрасной и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // Вестн. Технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 3. С. 2–29.
4. *Kazemi M., Falamaki C.* Study on the Kinetics and Mechanism of the Catalytic Oxidation Reaction of Mn^{2+} Using Clinoptilolite Supported δ-MnO_2 Nano-Catalyst // Proc. Saf. Environ. Prot. Part B. 2015. V. 94. № 100. P. 65–71.
5. *Никашина В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Мешкова И.В., Гринев В.Г., Серова И.Б., Юсупов Т.С., Шумская Л.Г.* Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 12. С. 1470–1475.
6. *Морозова Н.Н., Кайс Х.А.* Повышение реакционной способности цеолитсодержащих цементов механической активацией // Вестн. Технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 14. С. 79–82.
7. *Бебия А.Г., Гуляев П.Ю., Милюкова И.В.* Исследование сорбционных свойств цеолитов разноуровнего залегания в зависимости от удельной поверхности частиц // Вестн. Югорского гос. ун-та. 2014. Вып. 2(33). С. 15–23.
8. *Bohács K., Faitli J., Bokányi L., Mucsi G.* Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. № 2B. P. 1399–1406. https://doi.org/10.1515/amm-2017-0216
9. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
10. *Butyagin P.Yu., Pavlichev I.K.* Determination of Energy Yield of Mechanochemical Reactions // React. Solids. 1986. V. 1. P. 361.
11. *Давыдова М.Л., Шадринов Н.В.* Полимер-эластомерные нанокомпозиты на основе бутадиен-нитрильной резины, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 283–288.
12. *Juhasz A.Z., Opoczky L.* Mechanical Activation of Minerals by Grinding Pulverizing and Morphology of Particles. N.Y.: Halsted Press, 1990. 234 p.
13. *Jha V.K., Hayashi S.* Modification on Natural Clinoptilolite Zeolite for its NH_4^+ Retention Capacity // J. Hazard. Mater. 2009. № 169. P. 29–35. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.052
14. *Bochács K., Kristály F., Mucsi G.* The Influence of Mechanical Activation of the Nanostructure of Zeolite // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13779–13789. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2502-2
15. *Bandura L., Panek R., Franus W.* The Use of Clinoptilolite and Synthetic Zeolites for Removal of Petroleum Substances // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. 2014. № 781. С. 9–16.
16. *Коваль Л.М., Коробицина Л.Л., Восмериков А.В.* Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов. Томск: ТомГУ, 2001. 50 с.
17. *Еремин И.С.* Разработка сорбирующего материала на основе сахарного тростника // ЭКиП. 2017. Т. 21. № 10. С. 14–17.
18. *Ходаков Г.С.* Физико-химическая механика технологических процессов обработки материалов // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. № 3. С. 93–107.
19. *Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю.* Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 359–377.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 429–436

УДК 543.423.1+546.289

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ ГЕРМАНИИ И ЕГО ОКСИДЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИЕЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2021 г. Т. Я. Гусельникова[1, 2, *], А. Р. Цыганкова[1, 2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.
После доработки 20.11.2020 г.
Принята к публикации 24.11.2020 г.

Предложен комплекс методик количественного химического анализа высокочистого германия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Комплекс разработан для определения редкоземельных элементов (РЗЭ, кроме Pm), металлов платиновой группы (МПГ, кроме Os), I, S, Th, Tl и U. Инструментальная методика – после кислотного растворения образца, комбинированная – после отделения основы пробы в виде легколетучего соединения. По инструментальной методике определяют все перечисленные элементы. Для учета влияния германия на аналитические сигналы аналитов выбрали внутренний стандарт (ВС) из Be, Dy, Gd. Лучшие результаты в эксперименте “введено–найдено” получены для РЗЭ, МПГ и I по линии Be 234.861 нм; для Th, Tl, U – Dy 353.170 нм, для S без ВС. Пределы обнаружения (ПО) аналитов лежат в интервале значений $n \times 10^{-6}$–$n \times 10^{-5}$ мас. %. Комбинированная методика разработана для снижения ПО Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U. Германий из навесок образцов металлического германия и диоксида германия удаляли в виде $GeCl_4$ более чем на 99.9%. В этом случае ПО аналитов составляют от $n \times 10^{-7}$ до $n \times 10^{-6}$ мас. %.

Ключевые слова: полупроводниковый германий, внутренний стандарт, концентрирование примесей

DOI: 10.31857/S0002337X21040059

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид германия используют для производства оптического волокна, монокристаллов ортогерманата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO) и германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ (PGO). Сцинтилляционные кристаллы BGO используются в качестве детекторов рентгеновского излучения в компьютерной томографии, гамма-излучения в позитронно-эмиссионной томографии [1, 2]. Сегнетоэлектрические кристаллы PGO перспективно применять в записи голографической информации и в качестве носителя для электронного хранения информации [3, 4].

Область применения германия и его оксида ограничивается примесным составом. Например, на радиационную стойкость BGO влияют примеси Fe, Cr, Mn и Pb [5], ионы редкоземельных элементов (**РЗЭ**) ухудшают проводимость кристаллов [6]. Примеси Ba, Fe, Ni изменяют фотопроводимость кристаллов PGO, а Rh снижает энергию активации [7]. Влияние других примесей и уровня их концентраций на свойства материалов мало изучено. Поэтому разработка многоэлементных методик количественного химического анализа (**КХА**) с низкими пределами обнаружения (**ПО**) примесей является важной задачей при производстве и изучении свойств функциональных материалов.

В большинстве случаев методики КХА направлены на определение распространенных примесей: Co, Cu, Fe, Ni и т.д. [8–14]. В работах [9, 10] по комбинированным методикам, сочетающим растворение и отгонку основы пробы, определяли РЗЭ (кроме Pm). Контролировать содержание РЗЭ, Ir, Pd, Pt и Ru можно по комбинированной методике масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (**МС ИСП**) [11]. Комплекс методик, предложенных в [12], позволяет определять РЗЭ, металлы платиновой группы (**МПГ**), I, S, Th, Tl и U труднодоступным методом искровой масс-спектрометрии (**ИМС**); методом МС ИСП с разными процедурами разложения образца – РЗЭ, Ir, Pd, Pt, Rh, Th, Tl и U. В этом случае при пробоподготовке в процессе разложения и одновременной отгонки основы образца в

аналитическом автоклаве происходят потери в виде летучих соединений аналитов (As, B, Ga и т.д.), в том числе Tl. Рассмотренные методики характеризуются низкими ПО аналитов: в методиках [12] ПО примесей Th и U достигают $n \times 10^{-10}$ мас. %, для примесей РЗЭ в [11, 12] ПО составляют $n \times 10^{-9}$ мас. %. Тем не менее для них есть и ряд ограничений, связанных с недостаточным числом определяемых примесей [9] или трудоемкими способами растворения образцов германия и его оксида [12]. По этой причине актуальной является необходимость разработки методик для одновременного определения редких примесей (РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U) в германии и его оксиде.

В настоящее время атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) является одним из наиболее востребованных многоэлементных методов в аналитической практике, позволяющих достигать ПО аналитов $\approx n \times 10^{-6}$ мас. %, не прибегая к предварительному отделению основы пробы – матрицы. В этом случае в анализируемых растворах присутствует значительное количество матричного компонента (>10 мг/мл), который оказывает влияние на процессы возбуждения аналитов в ИСП и величину их аналитических сигналов (**АС**). Для учета изменений интенсивности аналитических линий (**АЛ**) примесей и снижения погрешности анализа применяют метод внутреннего стандарта (**ВС**).

Цель настоящей работы – создание комплекса методик АЭС ИСП для анализа высокочистого германия и его оксида: инструментальная методика – для одновременного определения редких примесей без трудоемкой процедуры их предварительного концентрирования; комбинированная – с отделением основы пробы для снижения ПО аналитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. В работе использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18.2 МОм см, полученную на установке Direct-Q3 (Millipore, США). Кислоты HCl, HNO_3 дополнительно очищали дистилляцией без кипения на установке DuoPUR (Milistone, Италия).

Растворы градуировочных образцов готовили из одноэлементных растворов: Pd (ГСО 8432-2003), Pt (ГСО 8431-2003), Rh (ГСО 8793-2006), Ru (ГСО 8856-2007), I (ГСО 7104-94), Ir (ICP Standard) и SO_4^{2-} (ГСО 7253-96); многоэлементных стандартных (**МЭС**) раствор: МЭС-раствор РЗЭ (“Скат”, Россия): Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y – 50 мкг/мл, Yb – 25 мкг/мл; раствор 7500 Series PA Tuning 1 (Inorganic Ventures, США): As, Be, Cd, Zn – 20 мкг/мл; Mg, Ni, Pb – 10 мкг/мл; Al, Ba, Bi, Co, Cr, Cu, In, Li, Lu, Mn, Na, Sc, Sr, Th, Tl, U, V – 5 мкг/мл; Y, Yb – 2.5 мкг/мл.

Растворы Be (ГСО 7759-2000), Dy (ГСО 8391-2003), Gd (ГСО 8390-2003) использовали как ВС; Mg (ГСО 7681-99) – для оценки показателя жесткости ИСП.

Пробоподготовку проводили в термоблоке Dry Block Heater 2 (IKA, Германия).

Содержание аналитов в полученных растворах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре высокого разрешения с ИСП – iCAP 6500 DUO (Thermo, США) с распылительной камерой циклонного типа и пневматическим распылителем SeaSpray (Glass Expansion, Австралия) производительностью 2 мл/мин, кварцевым инжектором с внутренним диаметром 2 мм. Использовали аксиальный обзор плазмы для обеспечения высоких АС и достижения низких ПО аналитов. Сигналы регистрировали при рекомендованных производителем параметрах: мощность высокочастотного генератора 1150 Вт; распылительный поток Ar 0.7 л/мин; вспомогательный поток Ar 0.5 л/мин; охлаждающий поток Ar 12 л/мин. Растворы с C_{Ge} = 30 мг/мл подавали с увлажнением Ar для предотвращения отложения солей в системе ввода спектрометра. Скорость перистальтического насоса – 50 об./мин; при анализе концентратов скорость составляла 25 об./мин для сокращения используемого объема растворов, снижения коэффициента разбавления концентратов примесей и, как следствие, снижения ПО.

Процедура пробоподготовки. Диоксид германия (≈250 мг) помещали в фторопластовые стаканы с крышками, добавляли 3 мл очищенной HCl с концентрацией 10 моль/л и выдерживали в термоблоке, установленном в боксе с принудительной вентиляцией, при температуре 81 ± 1°C в течение 5 ч (одновременно проводили пробоподготовку 10 образцов). Германий (≈250 мг) растворяли в полипропиленовых кюветах и смеси кислот: 3 мл HCl (10 моль/л) и 1.5 мл HNO_3 (16 моль/л).

Инструментальная методика. Растворы переливали в полипропиленовые пробирки, разбавляли деионизированной водой так, чтобы концентрация германия была ≈30 мг/мл, т.к. в процессе растворения часть германия улетучивается в виде тетрахлорида.

Комбинированная методика. После полного растворения навесок образцов проводили отгонку основы в виде $GeCl_4$ ($t_{кип}$ = 83.4°C) [15]. Для этого с фторопластовых стаканов или полипропиленовых кювет снимали крышки и упаривали до ≈50 мкл при 95°C в течение 2 ч. Концентраты охлаждали, переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем до 2 мл раствором HNO_3 (0.5 моль/л). Отгонка основы происходила более чем на 99.9%.

Таблица 1. АЛ и ПО (мас. %) аналитов для инструментальной методики (I – атомная линия, II – ионная линия)

Элемент	АЛ, нм	ПО	Элемент	АЛ, нм	ПО
Ce	404.076 (II)	5×10^{-6}	Pt	224.552 (II)	3×10^{-6}
Dy	353.170 (II)	2×10^{-6}	Rh	343.489 (I)	8×10^{-6}
Er	337.272 (II)	6×10^{-6}	Ru	240.272 (II)	3×10^{-6}
Eu	381.967 (II)	2×10^{-6}	S	182.034 (I)	2×10^{-5}
Gd	342.274 (II)	1×10^{-5}	Sc	361.384 (II)	1×10^{-6}
Ho	345.600 (II)	1×10^{-5}	Sm	360.949 (II)	9×10^{-6}
I	183.038 (I)	1×10^{-5}	Tb	350.917 (II)	1×10^{-5}
Ir	212.681 (II)	5×10^{-6}	Th	283.730 (II)	6×10^{-6}
La	379.478 (II)	6×10^{-6}	Tl	351.924 (I)	3×10^{-5}
Lu	261.542 (II)	1×10^{-6}	Tm	384.802 (II)	1×10^{-5}
Nd	406.109 (II)	5×10^{-6}	U	385.958 (II)	2×10^{-5}
Pd	340.458 (I)	6×10^{-6}	Y	377.433 (II)	1×10^{-6}
Pr	417.939 (II)	7×10^{-6}	Yb	328.937 (II)	1×10^{-6}

Величину загрязнений, вносимых реактивами и посудой, оценивали проведением контрольного опыта (**КО**) через все стадии пробоподготовки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Инструментальная методика. Инструментальную методику анализа высокочистого германия и его оксида разрабатывали для определения РЗЭ (кроме Pm), МПГ (кроме Os), I, S, Th, Tl и U. Концентрация германия в анализируемых растворах, аналогично работе [8], была 30 мг/мл.

Первым этапом был выбор АЛ примесей с высокой интенсивностью, свободных от спектральных наложений, и низким уровнем фона. Было выбрано 26 линий для 26 элементов (табл. 1). Для выбранных АЛ оценили ПО аналитов согласно рекомендации ИЮПАК по 3*s*-критерию.

Градуировочные зависимости строили по образцам сравнения (**ОС**), являющимся слабокислыми водными растворами, содержащими аналиты в диапазоне концентраций 1×10^{-5}–5×10^{-4} мас. %. Для создания кислотного фона, идентичного анализируемым образцам (pH ≈ 1), добавляли 10 моль/л HCl.

На следующем этапе разработки методики выбирали линии ВС с физико-химическими свойствами, схожими с аналитами, учитывая вероятность присутствия в анализируемых образцах и спектральных наложений на линиях ВС. Часто в качестве ВС используют РЗЭ, например скандий или иттрий [16, 17], как удовлетворяющие вышеперечисленным критериям. Так как в настоящей работе РЗЭ являются определяемыми примесями, то в качестве ВС для корректировки найденных концентраций РЗЭ, МПГ и I рассматривали линии Be (313.107 и 234.861 нм). Для примесей Th, Tl, U выбор ВС осложнялся используемым в работе раствором Tuning 1, который кроме интересующих аналитов содержит ряд других элементов. Поэтому для них ВС выбирали из линий Dy (340.780, 353.170, 353.602, 364.540, 400.045 нм) и Gd (310.050, 335.047, 336.223, 342.247 нм).

На рис. 1а видно, что участок спектра на линии Be 313.107 нм имеет мешающую линию с длиной волны 313.126 нм. Согласно данным программы iTeva, входящей в состав компьютерного обеспечения спектрометра, мешающая линия принадлежит Tm. Линия Be 234.861 нм (рис. 1б) не имеет подобных спектральных наложений, поэтому ее использовали как ВС при расчете концентраций РЗЭ, МПГ и I. По аналогичным причинам для корректировки значений Th, Tl и U оказались неподходящими линии Dy (340.780, 353.602, 364.540 нм) и Gd (336.223, 342.247 нм).

Эффективность применения линий Be 234.861, Dy 353.170, Dy 400.045, Gd 310.050 и Gd 335.047 нм в качестве ВС оценивали по экспериментам введено–найдено. В анализируемые растворы вводили аналиты (5×10^{-5} мас. %) и растворы Be, Dy, Gd. На рис. 2а показано сравнение найденных концентраций РЗЭ (процент от значения введенных добавок), рассчитанных без и с корректировкой по линии Be 234.861 нм. Из диаграммы видно, что найденная концентрация аналитов ближе к 100% при расчете с использованием ВС. Исключая Gd, в ходе экспериментов определили не более 80% от введенных добавок, вероятно, из-за депрессиру-

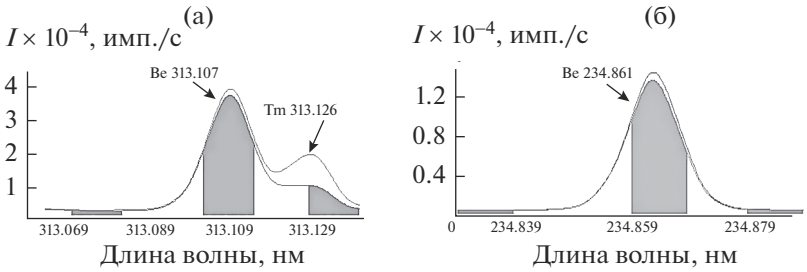


Рис. 1. Участки спектра вблизи линий Be 313.107 (а) и 234.861 нм (б).

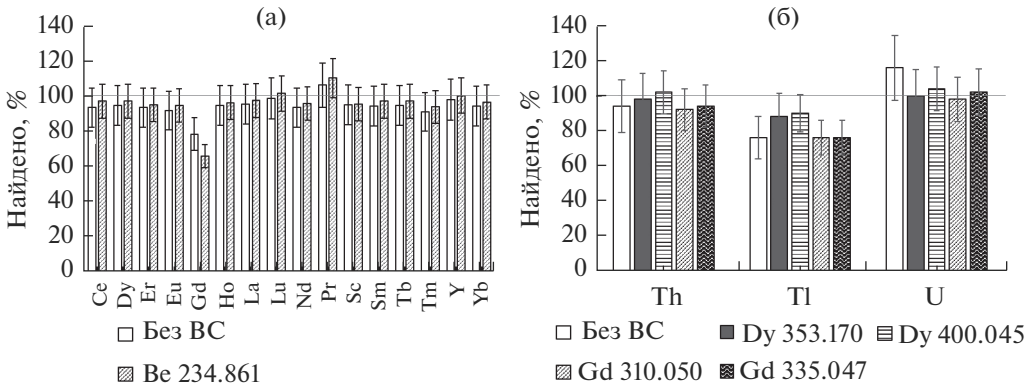


Рис. 2. Диаграммы сравнения найденных концентраций, рассчитанных без и с применением ВС: для РЗЭ (а), Th, Tl, U (б).

ющего влияния германия. При использовании Be – не более 66%, что можно объяснить природой линии ВС. Таким образом, для корректировки концентрации Gd использование Be 234.861 нм нецелесообразно.

Сравнение полученных значений концентраций Th, Tl и U при расчете без ВС и по четырем потенциальным линиям ВС приведены на рис. 2б. Из диаграммы видно, что найденные концентрации Th, Tl ближе к введенным с корректировкой по линиям Dy 353.170 и Dy 400.045 нм, U – по линиям Dy (353.170 и 400.045 нм) и Gd (310.050 и 335.047 нм). Для одновременного определения Th, Tl и U целесообразно использовать линии Dy. В работе корректировку найденных концентраций аналитов осуществляли по линии Dy 353.170 нм.

Содержание S определяли отдельно от остальных примесей по слабокислым растворам ОС, содержащим определяемый элемент в диапазоне концентраций 5×10^{-5}–5×10^{-4} мас. %. Кислотный фон ОС, подобный анализируемым растворам, моделировали 10 М HCl (pH ≈ 1). Найденные концентраций S не корректировали, чтобы избежать случайного загрязнения при внесении ВС. Кроме того, опыт введено–найдено показал, что найденные концентрации близки к введенным (93–115%).

Комбинированная методика АЭС ИСП-анализа с отгонкой основы пробы. Для снижения ПО аналитов и устранения мешающего влияния германия осуществили отгонку матрицы в виде $GeCl_4$. В концентратах содержание германия не превышало 0.1 мас. % от исходной навески. Влияние такого количества германия на условия возбуждения оценили с помощью комплексного параметра – показателя жесткости ИСП (R), который отражает эффективность передачи энергии от высокочастотного генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме разряда, условия атомизации элементов и возбуждения их спектральных линий [18]. Значения R оценивали по отношению интенсивностей ионной линии к атомной. Из-за близости энергий возбуждения использовали линии Mg: 280.270 нм (E = 4.42 эВ) (II) и 285.213 нм (E = 4.34 эВ) (I). Для оценки жесткости в концентраты исследуемой пробы и КО вводили раствор ионов Mg. Интенсивности линий Mg регистрировали при описанных ранее рабочих параметрах спектрометра. При введении растворов без германия R имеет значение 7.59 ± 0.25, тогда как с германием – 7.56 ± 0.12. Близкие значения R демонстрируют отсутствие значимого влияния германия на условия возбуждения ИСП при регистрации АС примесей в слабокислых водных растворах ОС и анализируемых растворах, содержащих матрицу. Поэтому в комбинированной методике ВС не применяли.

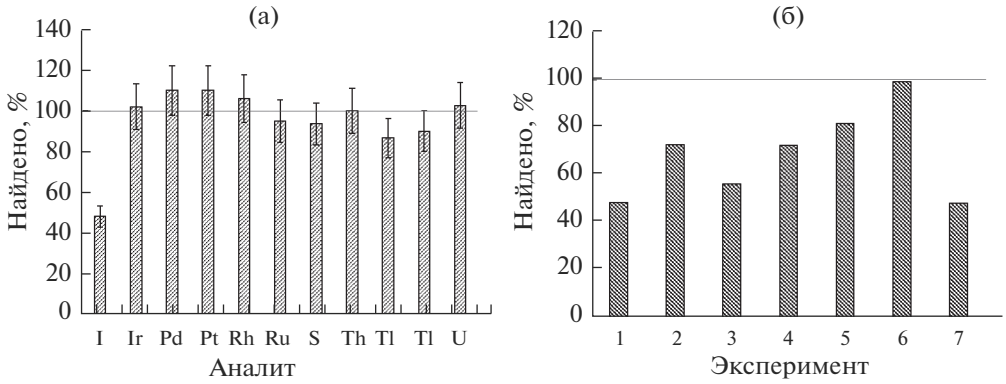


Рис. 3. Диаграммы найденных концентраций аналитов: а – для МПГ, Th, Tl, U и I; б – дополнительные эксперименты для I.

Методику с предварительным отделением матрицы разрабатывали для определения МПГ, I, S, Tl, Th и U. Методики КХА с отделением основы пробы для определения РЗЭ методом АЭС с дугой постоянного тока [9] и с ИСП [10] разработаны ранее.

Выбор АЛ проводили по растворам концентратов. Для 10 аналитов были выбраны 11 АЛ (табл. 2). В табл. 2 приведены ПО аналитов по разработанной методике. Из табл. 1 и 2 видно, что отделением основы пробы ПО аналитов снижены в 2–15 раз. Снижение ПО Tl в 15 раз достигнуто выбором более интенсивной АЛ после устранения влияния германия.

Для оценки потерь аналитов в солянокислые растворы германия перед отгонкой основы ввели примеси (мас. %): I – 1×10^{-4}, S – 5×10^{-5}, Th, Tl, U – 3×10^{-5}, МПГ – 1×10^{-5}. Провели отгонку основы и АЭС ИСП-анализ полученных концентратов.

Результаты эксперимента – значения найденных концентраций как проценты от введенных значений – приведены на рис. 3а. Видно, что на стадии отгонки основы значимых потерь аналитов не происходит, найденная концентрация большинства примесей составляет более 87%. Исключением является I, найденное значение концентрации которого составляет не более 50%. Результаты дополнительных экспериментов приведены на рис. 3б и указывают на неконтролируемые потери во время отгонки основы (от 1% в эксперименте 6 до 52% – в 1 и 7) из-за образования летучего GeI_4. Поэтому I исключили из списка аналитов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверка правильности разработанных методик. Правильность разработанных методик проверяли экспериментом введено–найдено: перед растворением к пробам добавляли растворы аналитов. Эксперимент показал (табл. 3), что по инструментальной методике возможно количественное определение Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Tl, Th, Tm, U, Y и Yb; по комбинированной методике Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Tl, Th и U.

Сравнение дисперсий найденных и введенных концентраций (табл. 3) демонстрирует отсутствие значимых расхождений ($F_э < F_т$), что указывает на их принадлежность к одной генеральной совокупности. С помощью критерия Стьюдента ($t_э < t_т$) подтвердили, что средние значения найденных

Таблица 2. АЛ и ПО (мас. %) аналитов для комбинированной методики АЭС ИСП

Элементт	АЛ, нм	ПО	Элемент	АЛ, нм	ПО
I	178.276 (I)	8×10^{-6}	S	182.034 (I)	8×10^{-6}
Ir	212.681 (II)	2×10^{-6}	Th	283.730 (II)	2×10^{-6}
Pd	340.458 (I)	3×10^{-6}	Tl	190.856 (II)	2×10^{-6}
Pt	224.552 (II)	1×10^{-6}	Tl	276.787 (I)	5×10^{-6}
Rh	343.489 (I)	2×10^{-6}	U	385.958 (II)	8×10^{-6}
Ru	240.272 (II)	7×10^{-7}			

Примечание. m (GeO_2) = 250 мг.

Таблица 3. Результаты экспериментов “введено–найдено” ($N = 5–9$, $P = 0.95$) для разработанных методик

Элемент	$(n \pm \Delta) \times 10^{-6}$ мас. %		$F_э$	$F_т$	$t_э$	$t_т$
	введено	найдено				
Инструментальная методика АЭС ИСП						
Ce	50 ± 6	49 ± 3	4.0	6.4	0.55	2.31
Dy	5.0 ± 0.5	4.6 ± 0.3	4.2	4.3	1.70	2.15
Er	50 ± 6	48 ± 3	5.3	6.4	0.97	2.31
Eu	5.0 ± 0.5	4.8 ± 0.4	1.9	3.6	0.81	2.13
Gd	50 ± 6	39 ± 7	1.9	6.4	4.35	2.31
Ho	50 ± 6	48 ± 3	5.4	6.4	0.72	2.31
I	500 ± 50	430 ± 60	1.7	5.1	1.14	2.23
Ir	50 ± 6	56 ± 3	3.0	4.3	2.01	2.15
La	50 ± 6	49 ± 4	2.4	6.4	0.44	2.31
Lu	5.0 ± 0.5	5.0 ± 0.3	3.7	4.3	0.10	2.15
Nd	50 ± 6	48 ± 4	3.4	6.4	0.77	2.31
Pd	50 ± 6	53 ± 3	5.8	4.3	1.11	2.15
Pr	50 ± 6	55 ± 6	1.2	6.4	1.67	2.31
Pt	50 ± 6	47 ± 3	3.3	4.3	1.30	2.15
Rh	50 ± 6	54 ± 3	3.3	4.3	1.60	2.15
Ru	50 ± 6	50 ± 3	3.8	4.3	0.15	2.15
S	100 ± 10	130 ± 30	4.7	6.4	2.29	2.31
Sc	5.0 ± 0.5	4.6 ± 0.3	3.9	4.3	1.79	2.15
Sm	50 ± 6	49 ± 4	3.1	6.4	0.53	2.31
Tb	50 ± 6	49 ± 4	2.6	6.4	0.52	2.13
Tl	50 ± 6	49 ± 3	3.5	3.6	0.48	2.13
Th	50 ± 6	50 ± 1	3.2	3.6	0.13	2.13
Tm	50 ± 6	47 ± 5	1.9	6.4	1.07	2.31
U	50 ± 6	49 ± 3	3.3	3.6	0.85	2.13
Y	5.0 ± 0.5	5.2 ± 0.3	3.4	3.6	0.74	2.13
Y	50 ± 6	50 ± 3	4.2	6.4	0.10	2.31
Yb	5.0 ± 0.5	2.3 ± 0.2	2.6	4.3	1.33	2.15
Комбинированная методика АЭС ИСП						
Ir	10 ± 1	11 ± 1	1.1	4.3	1.30	2.18
Pd	10 ± 1	10 ± 1	2.3	6.4	0.36	2.31
Pt	10 ± 1	11 ± 1	1.0	6.4	2.00	2.31
Rh	10 ± 1	10 ± 2	4.9	6.4	0.52	2.31
Ru	10 ± 1	10 ± 1	1.5	6.4	0.10	2.31
S	50 ± 3	46 ± 2	2.6	4.3	2.15	2.18
Tl	30 ± 2	27 ± 3	4.9	6.4	2.29	2.31
Th	30 ± 2	29 ± 1	1.2	6.4	1.35	2.31
U	30 ± 2	32 ± 1	1.1	6.4	2.22	2.31

Примечание. $F_э$, $F_т$ – экспериментальные и табличные значения критических точек распределения Фишера; $t_э$, $t_т$ – экспериментальные и табличные значения распределения Стьюдента.

Таблица 4. Сравнение ПО аналитов по разработанной инструментальной методике с данными [12]

Элемент	ПО, мас. %			Элемент	ПО, мас. %		
	НР	МС ИСП [12]	ИМС [12]		НР	МС ИСП [12]	ИМС [12]
Ce	5×10^{-6}	3×10^{-8}	5×10^{-6}	Rh	8×10^{-6}	2×10^{-7}	5×10^{-6}
Dy	2×10^{-6}	8×10^{-8}	1×10^{-5}	Ru	3×10^{-6}	–	1×10^{-6}
Er	6×10^{-6}	6×10^{-9}	5×10^{-6}	S	2×10^{-5}	–	1×10^{-6}
Eu	2×10^{-6}	1×10^{-8}	5×10^{-6}	Sc	1×10^{-6}	5×10^{-5}	1×10^{-6}
Ho	1×10^{-5}	4×10^{-9}	5×10^{-6}	Sm	9×10^{-6}	1×10^{-8}	1×10^{-5}
I	1×10^{-5}	–	5×10^{-6}	Tb	1×10^{-5}	1×10^{-8}	5×10^{-6}
Ir	5×10^{-6}	9×10^{-9}	1×10^{-5}	Th	6×10^{-6}	6×10^{-8}	5×10^{-6}
La	6×10^{-6}	1×10^{-7}	5×10^{-6}	Tl	3×10^{-5}	5×10^{-9}	1×10^{-5}
Lu	1×10^{-6}	4×10^{-9}	5×10^{-6}	Tm	1×10^{-5}	2×10^{-9}	5×10^{-6}
Nd	5×10^{-6}	5×10^{-8}	5×10^{-6}	U	2×10^{-5}	5×10^{-9}	5×10^{-6}
Pd	6×10^{-6}	9×10^{-7}	5×10^{-6}	Y	1×10^{-6}	2.8×10^{-5}	5×10^{-6}
Pr	7×10^{-6}	5×10^{-8}	5×10^{-6}	Yb	1×10^{-6}	9×10^{-9}	1×10^{-5}
Pt	3×10^{-6}	2×10^{-8}	1×10^{-5}				

Примечание. НР – настоящая работа.

концентраций равны введенным в пределах доверительного интервала, кроме Gd, экспериментальный критерий Стьюдента которого больше табличного, поэтому Gd был исключен из списка определяемых примесей.

Внутрилабораторная прецизионность в условиях повторяемости инструментальной методики 2–20%, комбинированной 3–17%.

Сравнение разработанных методик с литературными данными. Инструментальную методику определения РЗЭ, МПГ, I, S, Th, Tl и U в германии и его оксиде сравнили с данными работы [12], где интересующие примеси определяли методом МС ИСП после разложения образца в смеси кислот в аналитическом автоклаве либо методом ИМС без предварительного растворения образца. Как видно из табл. 4, разработанная методика позволяет определять тот же набор примесей и их ПО сопоставимы с методикой ИМС. По сравнению с МС ИСП разработанная методика позволяет определять в растворе дополнительно 3 микропримеси (I, Ru, S). В других опубликованных инструментальных методиках определяют только некоторые интересующие примеси: в [8] – La, Pd, Pt, Y; в [13] – Dy, Eu, Gd, Sm, Tl.

Методик анализа с одновременным определением Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U после предварительной отгонки основы в доступных источниках найти не удалось. Так, в работе [14] методом АЭС ИСП определяют S. В других работах используют метод МС ИСП для определения Ir, Pd, Pt, Rh, Th, Tl, U [12]; Ir, Pd, Pt, Tl [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определению редких примесей – Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Tl, Th, Tm, U, Y и Yb – в высокочистом германии и его оксиде уделяется недостаточно внимания. Расширение списка определяемых аналитов и снижение их ПО позволяет открывать новые возможности для контроля качества высокочистого материала, способствуя совершенствованию методов очистки вещества. Для определения вышеперечисленных примесей разработаны методики АЭС ИСП-анализа.

Инструментальная методика направлена на определение 25 элементов с ПО аналитов в интервале $n \times 10^{-6}$–$n \times 10^{-5}$ мас. %.

Мешающее влияние основы образцов на АС аналитов минимизировали с использованием метода ВС. Эффективная коррекция результатов осуществляется для РЗЭ, МПГ и I по линии Be 234.861 нм; для Th, Tl, U по линии Dy 353.170 нм. Определение S проводили без применения метода ВС.

Комбинированная методика АЭС ИСП нацелена на определение Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, S, Th, Tl и U. Матричное влияние германия эффективно устранено предварительной отгонкой основы в виде

$GeCl_4$ в открытых сосудах при нагревании в термоблоке.

Таким образом, ПО примесей были снижены в 2–15 раз и находятся в интервале $n \times 10^{-7}$–$n \times 10^{-6}$ мас. %. Внутрилабораторная прецизионность в условиях повторяемости инструментальной и комбинированной методик не превышает 20%.

Следует отметить, что в сочетании с ранее опубликованными методиками [9, 10] список определяемых элементов может быть расширен до 63, что существенно сокращает время общего анализа и позволяет контролировать примесный состав германия и его оксида чистотой до 5N8 (99.9998%).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН, № госрегистрации 0236-2021-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gervino G., Monticone E.* Characterization and Performance of BGO Crystals for Positron Emission Tomography // Sens. Actuators, A. 1994. V. 42. № 1–3. P. 487–490. https://doi.org/10.1016/0924-4247(94)80039-1

2. *Ishii M., Kobayashi M.* Single Crystals for Radiation Detectors // Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater. 1992. V. 23. P. 245–311. https://doi.org/10.1016/0960-8974(92)90025-L

3. *Gorelik V.S., Pyatyshev A.Y.* Raman Scattering from the Effective Soft Mode in Lead Germanate Crystal // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 51. № 6. P. 969–977. https://doi.org/10.1002/jrs.5854

4. *Bachulska U., Jankowska-Sumara J., Majchrowski A., Chrunik M., Zasada D., Soszyński A.* Thermal and Dielectric Properties of Ferroelectric Lead Germanate Single Crystals Doped with Chromium Ions ($Pb_5Ge_3O_{11}$:Cr^{3+}) // Phase Trans. 2018. V. 91. № 9–10. P. 923–931. https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1507032

5. *Zhu R.Y., Stone H., Newman H., Zhou T.Q., Tan H.R., He C.F.* A Study on Radiation Damage in Doped BGO Crystals // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1991. V. 302. № 1. P. 69–75. https://doi.org/10.1016/0168-9002(91)90493-A

6. *Trnovcová V., Furár I., Schultze D.* Electrical Properties of Bismuth Phosphate and Bismuth Germanate Single Crystals // Solid State Ionics. 2008. V. 179. № 1–6. P. 131–134. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.095

7. *Mendrieks S., Yue X., Pankrath R., Hesse H., Kip D.* Dynamic Properties of Multiple Grating Formation in Doped and Thermally Treated Lead Germanate // Appl. Phys. B. 1999. V. 68. № 5. P. 887–891. https://doi.org/10.1007/s003400050719

8. *Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 6. С. 10–15.

9. *Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ диоксида германия с предварительным концентрированием примесей // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. С. 50–55. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-50-55

10. *Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И.* Анализ диоксида германия с реакционной отгонкой основы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 5. С. 408–412. https://doi.org/10.31857/S0044450220050059

11. *Meruva A.R., Raparthi S., Kumar S.J.* Modified Matrix Volatilization Setup for Characterization of High Purity Germanium // Talanta. 2015. V. 146. P. 259–265. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.045

12. *Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Носенко С.В., Главин Г.Г., Овчинников С.В.* Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 274–282.

13. *Заксас Н.П.* Прямой атомно-эмиссионный анализ оксидов висмута, германия и кристаллов ортогерманата висмута с использованием двухструйной дуговой плазмы // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 529–534. https://doi.org/10.7868/S0002337X1405008X

14. *Niemelä M., Kola H., Perämäki P.* Determination of Trace Impurities in Germanium Dioxide by ICP-OES, ICP-MS and ETAAS after Matrix Volatilization: A Long-Run Performance of the Method // Anal. Sci. 2014. V. 30. № 7. P. 735–738. https://doi.org/10.2116/analsci.30.735

15. *Назаренко В.А.* Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. 264 с.

16. *Chiweshe T.T., Purcell W., Venter J.A.* Evaluation of Different Internal Standards for Precious Metals Quantification // Bull. Chem. Soc. Ethiopia. 2016. V. 30. № 1. P. 55–70. https://doi.org/10.4314/bcse.v30i1.5

17. *Grotti M., Magi E., Leardi R.* Selection of Internal Standards in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry by Principal Component Analysis // J. Anal. At. Spectrom. 2003. V. 18. № 3. P. 274–281. https://doi.org/10.1039/b212653b

18. *Пупышев А.А., Данилова Д.А.* Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 2. С. 112–136.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 437–441

УДК 66.081:546.57:661.365.5:546.821

СОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КАТИОНОВ СЕРЕБРА ФОСФАТОТИТАНОВЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2021 г. Р. И. Корнейков*

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

**e-mail: r.korneikov@ksc.ru*

Поступила в редакцию 26.08.2020 г.
После доработки 19.11.2020 г.
Принята к публикации 20.11.2020 г.

Исследована возможность использования сорбентов на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) для очистки высокосолевых жидких радиоактивных отходов от радиоизотопов серебра. Изучена сорбционная активность ионитов по отношению к катионам серебра во времени и определены равновесные значения pH эффективного применения фосфатотитановых сорбентов. Установлено, что материалы на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) обладают повышенным сродством к катионам серебра и способны обеспечивать глубокую очистку жидких радиоактивных отходов от радионуклидов.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, радионуклиды серебра, сорбенты, оксогидрофосфат титана(IV)

DOI: 10.31857/S0002337X21040084

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации реакторов атомных электростанций в большом объеме образуются высокосолевые многокомпонентные жидкие радиоактивные отходы (**ЖРО**) [1]. Вследствие сложного химического состава переработка таких технологических отходов ограничена, что приводит к их накоплению. Вместе с основными долгоживущими радионуклидами цезия, стронция и кобальта [1–3] в ЖРО могут присутствовать и другие радионуклиды с меньшим периодом полураспада, но все же привносящие вклад в общую удельную активность, в частности радионуклиды серебра ^{110}Ag, которые являются продуктом коррозии, как и радионуклиды кобальта, хрома, марганца и т.д. [4–6]. Исследования по извлечению ^{110}Ag в основном приобрели интерес после техногенных катастроф на Чернобыльской и Фукусимской атомных электростанциях [4]. Для выделения радиоизотопов серебра из растворов предложены электрохимические методы, процессы осаждения или их комбинации [7]. Однако наиболее перспективны с технологической точки зрения (эффективность, простота организации процесса и т.д.) сорбционные методы [6, 8, 9].

Среди сорбционных материалов для извлечения из растворов радионуклидов серебра могут быть интересны неорганические соединения на основе аморфных гидрофосфатов оксотитана(IV) с мольным соотношением фосфора к титану ≤1. Такие материалы обладают высокими сорбционными характеристиками, устойчивостью в агрессивных средах и способны обеспечивать надежную иммобилизацию радионуклидов в течение длительного времени [10–12]. Анализ литературы показал, что исследования по извлечению из растворов катионов серебра титанофосфатными сорбентами отсутствуют. Цель работы заключалась в исследовании возможности применения сорбентов на основе оксогидрофосфатов титана(IV) и поиск условий их эффективного применения при извлечении из растворов катионов серебра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение сорбционного фосфатотитанового материала осуществляли согласно разработанному подходу [13] – осаждением из раствора высокогидратированного прекурсора оксогидроксида титана(IV) с последующим внедрением функциональных групп в состав образца обработкой ортофосфорной кислотой. Последующая сушка при 20°C приводила к образованию целевого продукта. Состав ионитов определяли следующим образом: содержание P(V) – фотоколориметрически с молибдатом аммония (фотоэлектроколориметр Leki-1107); Ti(IV) – атомно-абсорбционным и фотоколориметрическим (с пероксидом водоро-

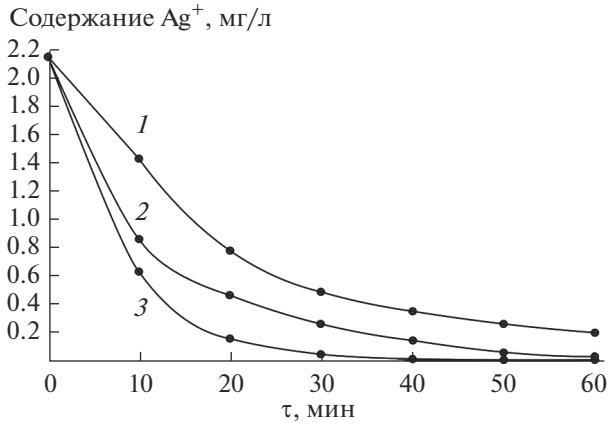


Рис. 1. Извлечения во времени катионов Ag^+ из раствора $NaNO_3$ (35 г/л) при pH 2 (*1*), 7 (*2*), 11 (*3*).

да) методами; H_2O, OH^-- и HPO_4^{2-}-групп – сопоставлением результатов химического, дифференциального-термического (**ДТА**) и термогравиметрического (**ТГА**) методов анализа.

Для ДТА твердых фаз использовали низкочастотный термографический регистратор НТР-70 с программным нагревательным устройством ПРТ-1000М (эталоном выступал прокаленный оксид алюминия). ТГА проводили с помощью тензорных весов ВТ-1000. Температуру измеряли платина-платинородиевыми термопарами в комплекте с потенциометром ПП-63. Скорость нагрева составляла 10°С/мин. Удельную поверхность воздушно-сухого исходного сорбента, средний диаметр и объем пор определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 фирмы Micrometritics. Распределение по размерам частиц определяли методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-201 фирмы Shimadzu.

Исходное и остаточное содержание катионов металлов в растворах, а также в отработанных сорбционных материалах при их вскрытии определяли атомно-абсорбционным методом (прибор AAS-30 фирмы Karl Zeiss). При химическом анализе использовали масс-спектрометрическую систему с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-e фирмы Perkin Elmer. Сорбционный процесс на фосфатотитановых матрицах осуществляли в статических условиях при различных равновесных значениях pH. Равновесные значения pH контролировали pH-метром Анион 7000. Индикаторным электродом служил селективный по отношению к протонам электрод марки ЭСЛ-43-07, вспомогательным – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl марки ЭВЛ-1М3. Коэффициенты распределения (K_d) рассчитывали по уравнению $K_d = A\alpha/(100 - A)$, где A – процентное содержание сорбированного катиона металла, α – отношение объема жидкой фазы к массе сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлением результатов химического анализа, а также ДТА и ТГА был определен состав полученного сорбционного материала (мас. %): TiO_2 – 34.01, P_2O_5 – 30.25, H_2O – 35.74. Данному химическому составу соответствует соединение $TiOHPO_4 \cdot 4.16\ H_2O$. Сорбент подвергали размолу и ситованию через сито с размером ячеи 0.05 мм. Удельная поверхность образца $S_{уд}$ составила 13.89 м^2/г, средний диаметр d и объем V пор – 19.41 нм и 0.06 см^3/г соответственно. Диапазон среднего размера частиц сорбента составлял от 7 до 20 мкм.

В работе изучены процессы сорбционного извлечения катионов серебра из растворов сорбентом состава $TiOHPO_4 \cdot 4.16H_2O$ при различных значения pH. Выбор исходной концентрации катионов серебра в растворе обусловлен остаточной концентрацией ионов серебра в щелочной области – при pH 11 согласно [14].

Поскольку титанофосфатная матрица содержит в функциональных группах в качестве активного центра катионы водорода, при контакте с раствором, содержащем катионы металлов, происходит его подкисление (pH исходного раствора равно 6) вследствие замещения протонов гидрофосфатных групп на катионы металлов. Корректировку и поддерживание равновесного значения pH растворов осуществляли гидроксидом натрия. Сорбционное извлечение микроколичеств катионов серебра осуществляли из высокосолевых растворов.

На атомных электростанциях общее солесодержание технологических растворов может доходить до нескольких десятков г/л. Основным макрокомпонентом ЖРО является натрий в виде нитратной соли. Поэтому в работе проведено исследование сорбционного извлечения катионов Ag^+ в присутствии катионов Na^+ в существенно превосходящих количествах по отношению к серебру. На рис. 1 представлены результаты исследований процесса замещения катионов серебра на ионы водорода функциональных групп сорбента во времени в зависимости от равновесного значения pH раствора при отношении жидкой и твердой фаз (Ж : Т), равном 100.

Как видно из рис. 1, наиболее эффективно катионы серебра извлекаются при равновесном значении pH, равном 11, по сравнению с равновесными значениями pH 2 и 7. За 30 мин репульпирования сорбировалось свыше 97%. Связано это с отсутствием конкуренции со стороны ионов водорода и натрия в этой области значений pH. Также, возможно, это связано и с усилением по-

Таблица 1. Извлечение катионов Ag^+ (Ж : Т = 100) из раствора состава (г/л): Ag^+ – 2.13×10^{-3}; $NaNO_3$ – 35

pH сорбции	Остаточное содержание Ag^+, мг/л	Извлечение, %	K_d, мг/л
2	0.167	92.2	1175
7	0.027	98.7	8178
11	0.0029	99.9	77139

Таблица 2. Извлечение катионов Ag^+ (Ж : Т = 100) из раствора состава (г/л): Ag^+ – 2.23×10^{-3}, $NaNO_3$ – 27.4, KNO_3 – 9.3 (общее солесодержание 36.7)

pH сорбции	Остаточное содержание Ag^+, мг/л	Извлечение, %	K_d, мг/л
2	0.178	92.0	1153
7	0.058	97.4	3745
11	0.0051	99.8	43625

Таблица 3. Извлечение катионов Ag^+ (Ж : Т = 100) из раствора состава (г/л): Ag^+ – 1.896×10^{-3}, $NaNO_3$ – 93.4, KNO_3 – 31.7 (общее солесодержание 125.1)

pH сорбции	Остаточное содержание Ag^+, мг/л	Извлечение, %	K_d, мг/л
2	0.193	89.8	882
7	0.083	95.6	2184
11	0.0056	99.6	33757

движности ионов водорода функциональных групп сорбента. В табл. 1 представлены результаты исследований по извлечению катионов серебра и рассчитанные по экспериментальным данным значения коэффициентов распределения. Репульпирование осуществляли в течение 1 ч при Ж : Т = 100.

Видно, что фосфатотитановый сорбент эффективно извлекает катионы Ag^+ из высокосолевого раствора. О сродстве сорбента к Ag^+ свидетельствуют высокие значения коэффициентов распределения.

Поскольку в ЖРО могут присутствовать меньшие количества по отношению к натрию, но существенно превосходящие по отношению к серебру катионов калия [1], в работе исследована возможность извлечения катионов серебра из модельных растворов при совместном присутствии катионов Na^+ и K^+ (табл. 2). Репульпирование осуществляли в течение 1 ч при Ж : Т = 100.

В присутствии высокого содержания катионов щелочных металлов фосфатотитановый сорбент эффективно извлекает катионы серебра, о чем свидетельствуют данные табл. 2. Наиболее эффективно серебро извлекается из растворов, как и в вышеописанном эксперименте, в щелочной области.

Поскольку после упаривания ЖРО т. н. кубовые остатки (**КО**) могут содержать значительно бóльшие концентрации солей (100–150 г/л) [1], в работе проведены исследования по сорбционному извлечению катионов серебра из модельных растворов с близким к КО содержанием макрокомпонентов (табл. 3). Репульпирование осуществляли в течение 1 ч при Ж : Т = 100.

Видно, что, несмотря на существенное увеличение содержания катионов щелочных металлов в растворе, сорбционная активность фосфатотитановой матрицы в отношении катионов серебра остается высокой, о чем свидетельствуют значения степеней извлечения и коэффициентов распределения (табл. 3).

Для подтверждения предположения об усилении подвижности протонов функциональных групп в зависимости от равновесного значения pH сорбции, в результате чего происходит более эффективное извлечение катионов Ag^+, был определен состав отработанных образцов сорбента. Перед анализом состава насыщенные катионами металлов образцы промывались на фильтре дистиллированной водой и сушились при 20°С. В табл. 4 представлены результаты химического анализа ионитов, апробированных в растворе с общим солесодержанием 125.1 г/л. Видно, что при увеличении равновесного значения pH сорбции изменяется соотношение катионов щелочных металлов в отработанном сорбционном материале. В кислой области сорбируются преимущественно более крупные, обладающие большим ионным радиусом, катионы калия, т.к. в растворе ионы водорода конкурируют с катионами металлов. При

Таблица 4. Химический состав образцов сорбента после сорбции катионов серебра из раствора с общим солесодержанием 125.1 г/л при различном равновесном значении pH

pH сорбции	Состав отработанного сорбента, мас. %					Заполнение емкости сорбента, мол. %
	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	H_2O	
2	3.06	6.52	34.71	30.35	25.36	>60
7	8.61	7.62	33.53	30.29	19.95	~100
11	9.46	6.30	34.95	31.56	17.73	~100

Примечание. Содержание катионов серебра в отработанном сорбенте не оценивалось вследствие их малого количества по отношению к макрокомпонентам.

этом заполнение функциональных групп сорбента осуществляется только на 60%. Однако при увеличении равновесного значении pH повышается извлечение менее крупных катионов натрия, что может свидетельствовать об усилении подвижности протонов функциональных групп сорбентов при повышении равновесного значения pH сорбции. Заполнение ионогенных групп осуществляется практически на 100%.

Таким образом, экспериментально установлено высокое сродство фосфатотитановых ионитов состава $TiOHPO_4 \cdot nH_2O$ по отношению к катионам серебра на фоне многократно превосходящего содержания катионов металлов, в частности натрия и калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана эффективность применения титанофосфатных сорбционных материалов при извлечении из растворов микроколичеств катионов серебра на фоне значительно превосходящих по содержанию катионов натрия и калия. Изучена сорбционная активность ионообменных материалов по отношению к катионам серебра во времени. Установлено, что сорбенты на основе гидрофосфатов оксотитана(IV) обладают повышенным сродством к катионам серебра.

Определены равновесные значения pH, при которых катионы Ag^+ максимально полно извлекаются из высокосолевых растворов. Установлено, при pH 11 происходит эффективная сорбция Ag^+ фосфатотитановыми сорбентами, о чем свидетельствуют высокие значения степеней извлечения и коэффициентов распределения.

Экспериментально подтверждено предположение, что при повышении щелочности происходит усиление подвижности ионов водорода функциональных групп сорбента, обеспечивающее глубокую очистку растворов от катионов серебра.

Сорбенты на основе гидрофосфатов оксотитана могут рассматриваться как перспективные материалы для глубокой очистки высокосолевых ЖРО от радионуклидов серебра.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-19-01522-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рябчиков Б.Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
2. *Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W., El-Naggar M.R., Gouda M.M.* Experimental and Modeling Investigations of Cesium and Strontium Adsorption onto Clay of Radioactive Waste Disposal // Appl. Clay Sci. 2016. № 132–133. P. 391–401. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005
3. *Mansy M.S., Hassana R.S., Selim Y.T., Kenawy S.H.* Evaluation of Synthetic Aluminum Silicate Modified by Magnesia for the Removal of ^{137}Cs, ^{60}Co and $^{152+154}Eu$ from Low-Level Radioactive Waste // Appl. Radiat. Isot. 2017. № 130. P. 198–205. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.09.042
4. *Lepage H., Evrard O., Onda Yu., Patin J., Chartin C., Lefèvre I., Bonté P., Ayrault S.* Environmental Mobility of 110 mAg: Lessons Learnt from Fukushima Accident (Japan) and Potential Use for Tracking the Dispersion of Contamination within Coastal Catchments // J. Environ. Radioactiv. 2014. № 130. P. 44–55. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011
5. *Hirschberg G., Baradlai P., Varga K., Myburg G., Schunk J., Tilky P., Stoddart P.* Accumulation of Radioactive Corrosion Products on Steel Surfaces of VVER Type Nuclear Reactors. I. ^{110m}Ag // J. Nucl. Mater. 1999. № 265. P. 273–284.
6. *Marton G., Szanya T., Hanak L., Simon G., Hideg J., Makai J., Schunk J.* Purification of Nuclear Power Plant Decontamination Solutions by Preparative Scale Reactive Adsorption // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. № 11. P. 2655–2660.
7. *Штромер Ф., Семпере-Бельда Л.* Способ и установка для извлечения радиоактивных нуклидов из от-

работанных смоляных материалов: Патент РФ № 2 666 415, опубл. 07.09.2018. Б.И. № 25.

8. *Johnson B.E., Santschi P.H., Addleman R.S., Douglas M., Davidson J., Fryxell G.E., Schwantes J.M.* Optimization and Evaluation of Mixed-Bed Chemisorbents for Extracting Fission and Activation Products from Marine and Fresh Waters // Anal. Chim. Acta. 2011. № 708. P. 52–60. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.017

9. *Ремез В.П.* Способ переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих, в том числе, изотопы трития: Патент РФ № 2706019, опубл. 13.11.2019. Б. И. № 32.

10. *Корнейков Р.И., Иваненко В.И.* Извлечение катионов цезия и стронция из растворов ионитами на основе фосфатов титана(IV) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 5. С. 528–532 https://doi.org/10.31857/S0002337X20050085

11. *Корнейков Р.И., Аксенова С.В., Иваненко В.И., Локшин Э.П.* Устойчивость оксогидрофосфатов титана(IV) в водных средах // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 727–732. https://doi.org/10.7868/S0002337X18070126

12. *Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Локшин Э.П.* Иммобилизация катионов металлов титанофосфатными сорбентами // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 2. С. 140–146.

13. *Иваненко В.И., Локшин Э.П., Аксенова С.В., Корнейков Р.И., Калинников В.Т.* Термодинамика гетерогенного катионного замещения на гидрофосфате титанила // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 4. С. 557–563.

14. Краткий справочник по химии / Под ред. Куриленко О.Д. Киев: Наук. думка, 1965. 835 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 442–448

УДК 666:546.06:539.4

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$ ОКСИДОМ ХРОМА НА ХАРАКТЕР МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ ТОЧЕЧНОМ УДАРЕ

© 2021 г. Е. В. Гольева[1, 2], А. А. Дунаев[2], А. Е. Чмель[3, *], И. П. Щербаков[3]

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

[2]Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

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

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

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.
После доработки 01.11.2020 г.
Принята к публикации 05.11.2020 г.

Накопление микротрещин при точечном ударном повреждении керамики $MgAl_2O_4$, легированной ионами Cr^{3+}, исследовано методом акустической эмиссии. Показано, что максимальная длина трещин в образцах с более высокой концентрацией хрома ниже, чем в образцах с меньшей степенью легирования. Дополнительное (к ионам Cr^{3+}) легирование LiF, напротив, снижает эффект уменьшения размера микротрещин, вызываемый оксидом хрома.

Ключевые слова: шпинель, $MgAl_2O_4$, легирование, ударное разрушение, акустическая эмиссия, микротрещины, оптическая керамика

DOI: 10.31857/S0002337X21030052

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из алюмомагниевой шпинели (**АМШ**) является синтетическим материалом с кубической структурой, которая обладает исключительными химическими, механическими и оптическими свойствами: высокой прочностью, износостойкостью на истирание, устойчивостью к аэродинамическому удару при переходе к сверхзвуковой скорости. Поэтому она находит применение для изготовления индивидуальных средств защиты людей и оборудования от точечных механических воздействий. Также, благодаря прозрачности в спектральной области 0.2–5.5 мкм, керамики АМШ применяются для создания защитных экранов оптических приборов на летательных аппаратах [1, 2], где они подвергаются ударам твердых пылевых частиц и атмосферных осадков. Благодаря кубической кристаллической структуре АМШ, для которой коэффициенты преломления по всем оптическим осям равны (среда является изотропной), исключается доля рассеянного света, связанная с эффектом двулучепреломления, который наблюдается в анизотропных средах.

В настоящей работе методом акустической эмиссии (**АЭ**) исследован процесс зарождения и развития микротрещин в АМШ при ударе падающего груза на установленный на образец заостренный боек, т.е. имитировалось точечное механическое воздействие в типичных условиях эксплуатации.

Ранее при механических испытаниях керамик $MgAl_2O_4$ была показана независимость их компрессионной прочности от размера микрокристаллитов (в пределах 0.6–1.6 мкм) [3], но наблюдалась сильная зависимость прочности от степени агломерации АМШ [4]. В баллистических испытаниях была установлена независимость размера кратеров на поверхности образца от скорости ударника (в пределах от 850 до 1100 м/с) [5] и отмечалась незначительная роль объемных дефектов сплошности по сравнению с поверхностными царапинами [2].

В настоящей работе проведены испытания, в которых изучены характерные размеры наведенных механическим ударом микротрещин в АМШ с кристаллической структурой, модифицированной введением оксида хрома на стадии синтеза. Легирование ионами Cr^{3+} широко применяется для улучшения люминесцентных и оптических свойств $MgAl_2O_4$ [6]. В то же время при легировании можно ожидать изменения механических свойств АМШ, поскольку введение Cr^{3+} вызывает появление искаженных октаэдрических ячеек [7].

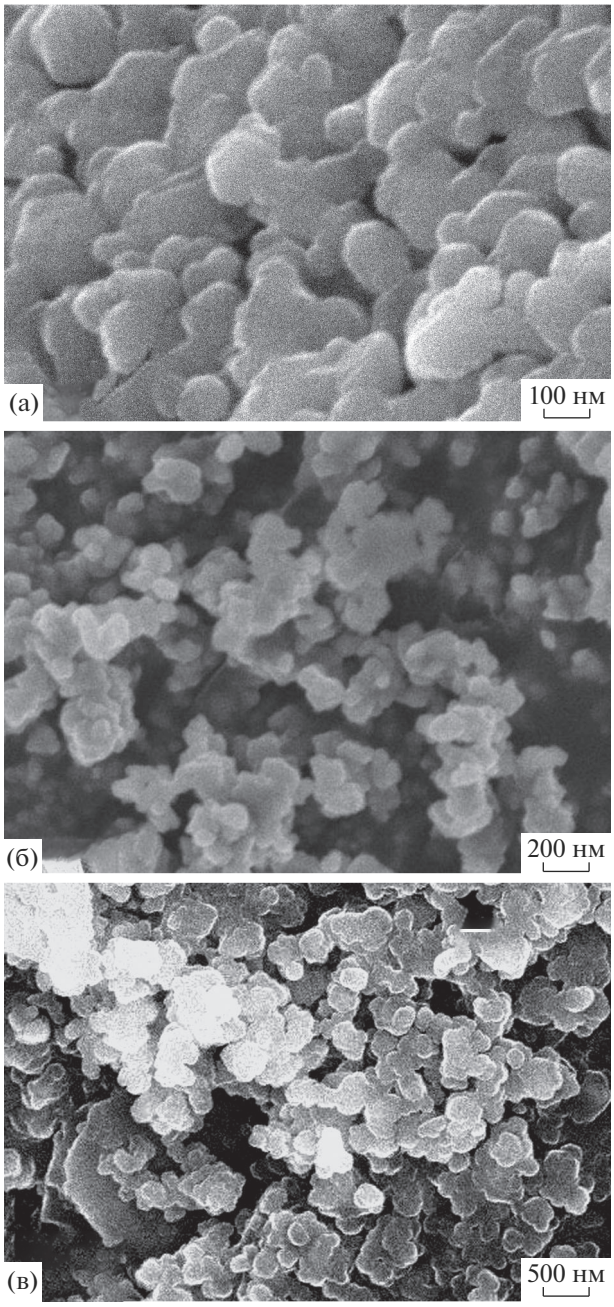


Рис. 1. Электронные микрофотографии порошков АМШ, синтезированных сульфатным методом (а), методом гидролиза двойного изопропилата Mg-Al (б) и методом Печини (в).

Также для увеличения плотности и прозрачности керамики АМШ часто применяется легирование нанопорошков соединением LiF.

В настоящей работе дополнительно проведено сравнение механических свойств АМШ при введении только Cr_2O_3 и при совместном легировании оксидом хрома и фторидом лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Тестировались спеченные из наноразмерных порошков керамические образцы, синтезированные тремя методами. Образцы серии *1* были получены из порошков, приготовленных сульфатным методом (соосаждением гидроксидов из сернокислых солей). Смесь сульфатов магния и алюминия готовили путем растворения соответствующих гидроксидов в серной кислоте с последующим упариванием кипячением на воздухе и конечным прокаливанием смешанной соли $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ до образования АМШ.

Образцы серии *2* были получены гидролизом двойного изопропилата магния-алюминия. Металлы Mg и Al растворялись в изопропиловом спирте в присутствии активаторов (хлоридов олова и аммония). Полученный таким образом двойной изопропилат подвергался вакуумной перегонке для дополнительной очистки. Образованная в результате гидролиза смесь гидроксидов алюминия и магния прокаливалась до образования сложного оксида. Для синтеза конечного продукта – нанопорошков АМШ – смесь гидроксидов подвергали термической обработке в различных режимах [8]. Керамические образцы были изготовлены методом горячего одноосного вакуумного прессования нанокристаллических порошков с помощью специального пресса марки К-4772 М. Условия прессования были следующие: температура 1550°С, давление 35 МПа, длительность при максимальной нагрузке 1 ч.

Исходное порошкообразное сырье $MgAl_2O_4$ для получения образцов серии *3* готовили методом Печини – разновидности золь–гель-синтеза, в котором полимерный материал, полученный из солей металлов, многоосновной кислоты и многоатомного спирта, подвергался прокаливанию при температурах до 1000°С [9, 10]. Для предотвращения сильной агломерации и спекания частиц была разработана модификация данного метода [11] с использованием дополнительной термообработки в расплаве инертной соли (хлорида калия) с последующим горячим одноосным вакуумным прессованием порошка.

Твердость H_V всех образцов составляла 14–15 ГПа, т.е. лежала в области значений для монокристаллов $MgAl_2O_4$ (14–18 ГПа [12]).

Электронные микрофотографии исходных нанокристаллических порошков, полученных указанными методами, приведены на рис. 1. Наличие хрома в керамике контролировалось по спектрам фотолюминесценции (**ФЛ**) образцов, в которых ион Cr^{3+} проявляется полосой 720 нм [13] (рис. 2). Содержание легирующей добавки ($C_{Cr_2O_3}$) приведено в табл. 1.

Оборудование. Электронные микрофотографии, показанные на рис. 1, получены на

сканирующем электронном микроскопе марки SUPRA 55VP. Спектры ФЛ (рис. 2) возбуждались с помощью ультрафиолетового светодиода LED UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 нм и записаны на оптоволоконном спектрометре с ультранизким рассеянием света AVANTES – AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM с рабочей спектральной областью 322–1100 нм; спектральное разрешение 4 нм.

Повреждение образцов, изготовленных в виде полированных дисков диаметром 20–30 мм и толщиной 0.5–1 мм, производилось ударом груза, падающего на стальной боек, поставленный на образец. При ударном воздействии на его поверхность записывались сигналы АЭ и электромагнитной эмиссии (**ЭМЭ**). ЭМЭ регистрировалась с помощью диполя Герца. Детектором АЭ служила пластина из высокочувствительной пьезокерамики $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Сигналы ЭМЭ и АЭ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Продолжительность сбора сигналов обоих типов составляла 0.5 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Применение метода АЭ для изучения характера ударного разрушения/повреждения материалов имеет особенность, связанную с тем, что на вызванный образованием трещин сигнал может накладываться низкочастотная эмиссия звука от дрожания элементов экспериментальной установки. Чтобы выделить полезный сигнал при испытаниях пластин АМШ проводилась определенная процедура. Примененная обработка данных АЭ подробно описана ниже на примере образца *1*; для образов *2*, *3* будут представлены только конечные результаты, которыми являлись АЧХ временных разверток сигналов АЭ.

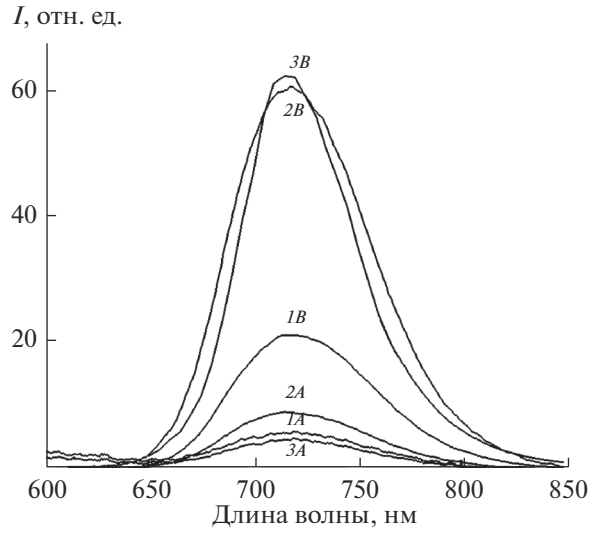


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов *1–3* в области полосы иона Cr^{3+} 720 нм (обозначения спектров см. в табл. 1).

На рис. 3а представлена временная развертка сигнала АЭ, индуцированного ударом по образцу *1*. Чтобы убедиться, что зарегистрирован именно полезный (связанный с трещинообразованием) акустический сигнал, параллельно записывался сигнал ЭМЭ. ЭМЭ при ударе твердых тел возникает при релаксации электрических зарядов, образующихся на противоположных берегах растущих трещин, и этот эмиссионный механизм нечувствителен к колебаниям экспериментальной установки. На рис. 3б можно видеть, что сигнал ЭМЭ в общих чертах воспроизводит положение пиков развертки АЭ, за исключением начального временного участка около 100 мкс, на котором имелся отрицательный всплеск звуковой волны, не проявившийся на развертке ЭМЭ.

Таблица 1. Частота максимального пика в амплитудно-частотной характеристике (**АЧХ**) сигнала АЭ при ударном воздействии на АМШ

Образец	Метод синтеза	Концентрация $C_{Cr_2O_3}$, мас. %	Частота пика в АЧХ, кГц	Кратность уменьшения длин микротрещин при увеличении $C_{Cr_2O_3}$*
1A	Соосаждение гидроксидов из сернокислых солей	0.5	6	1.0
1B		0.5	11	1.8
2A	Гидролиз двойного изопропилата Mg–Al	1.0	4	1.0
2B		9.0	22	5.5
*2B***		9.0	9	2.2
3A	Метод Печини	0.6	7	1.0
3B		9.1	21	3.0

* Точность по разбросу повторных опытов ~20%.
** С дополнительным легированием 1 мас. % LiF.

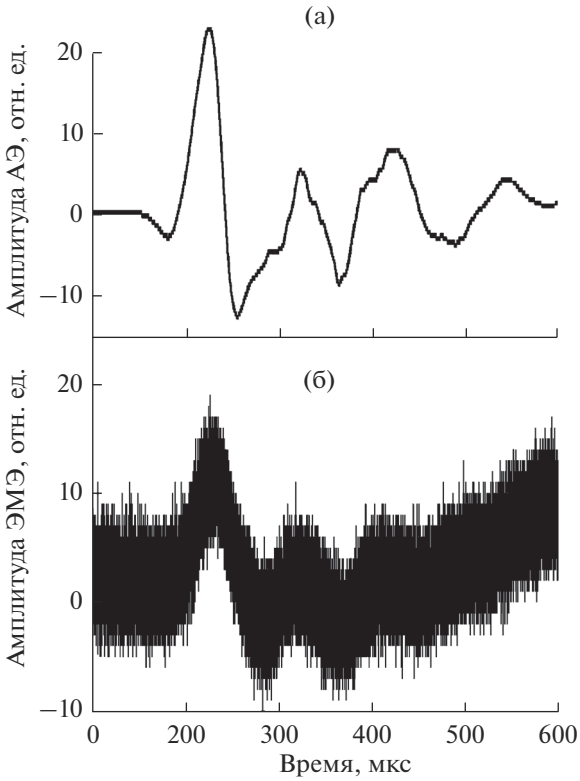


Рис. 3. Развертки сигналов АЭ (а) и ЭМЭ (б) из образца *1A*, индуцированных ударным бойком.

На рис. 4а показана АЧХ сигнала АЭ из образца *1*, полученная стандартным фурье-анализом развертки амплитуды АЭ (рис. 3а). Такой частотный спектр был типичен также для образцов серий *2* и *3*: узкий низкочастотный пик и одна–две интенсивные широкие полосы с частотами максимумов 4–22 кГц. Узкая полоса в АЧХ всех тестированных образцов имела пик в области 700–800 Гц, тогда как положение широких полос было различным.

Отсутствие полезного сигнала на начальном участке временной развертки ЭМЭ и неизменность положения узкого пика ~800 Гц указывали на принадлежность низкочастотной полосы паразитным колебаниям установки. Поэтому была проведена цифровая низкочастотная фильтрация сигналов АЭ на уровне 1 кГц и вновь рассчитаны АЧХ всех тестированных образцов (рис. 4б–4ж). Сравнение рис. 4а и 4б, показывающих частотные характеристики одного и того же образца *1A* до и после фильтрации звука, показывает существенную компенсацию низкочастотных паразитных колебаний.

Положение наиболее интенсивных полос в каждой частотной развертке приведено в табл. 1. Можно видеть, что частоты доминирующих полос в образцах с литерой *A* (группа с меньшей концентрацией ионов Cr^{3+}) были ниже, чем в образцах группы *B*. Последнее обстоятельство означает, что длины трещин (L) чувствительны к степени легирования, поскольку величина L вновь образующихся трещин обратно пропорциональна частоте сигнала АЭ ω:

$$L = 2\pi v k/\omega, \quad (1)$$

где v – скорость распространения трещины, которая составляет ~$0.25V$ ($V \cong 8 \times 10^5$ см/с – скорость звука в шпинели); k – поправочный коэффициент, зависящий от условий эксперимента [14]. Таким образом, соотношение частот пиков в развертках АЧХ позволило оценить изменение длин трещин при введении добавки Cr_2O_3.

Как упоминалось выше, для определения влияния введения LiF в $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} на трещинообразование в керамике была получена АЧХ образца *2*, дополнительно легированного LiF (табл. 1). Этот образец был выбран для контрольного опыта как проявивший наибольшую стойкость при ударном воздействии, на что указывала максимальная частота доминирующей полосы (22 кГц) в развертках на рис. 4д. Содержание фторида лития составляло 1 мас. %, что, по данным [12], было оптимальной концентрацией добавки с точки зрения увеличения плотности матрицы. На рис. 5 приведена развертка АЧХ этого образца. Можно видеть, что частота максимума оказалась существенно ниже таковой для образца *2A* (9 кГц против 22 кГц), легированного только Cr_2O_3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, в образцах керамик, приготовленных одинаковым методом, при ударной нагрузке менее крупные микротрещины образуются в материалах с бóльшим содержанием ионов Cr^{3+}. Ионы хрома в составе АМШ изоморфно замещают ионы алюминия и занимают октаэдрические позиции, что увеличивает постоянную решетки шпинели [15] ввиду различия ионных радиусов: 0.62 и 0.53 Å для Al^{3+} и Cr^{3+} соответственно [16]. Кроме того, в легированном материале происходит наклон тетраэдров MgO_4 относительно октаэдров с атомами хрома [17]. Данные электронного парамагнитного резонанса [7] также свидетельствуют, что ионы хрома располагаются в сильно искаженных ячейках.

АМШ имеет очень высокую твердость [18], однако при компрессионном нагружении (в частности, ударе) появление микротрещин вызывает подвижность структуры, т.е. определенную пластичность. В работе [19] наведенная давлением пластичность АМШ проявилась при внедрении пирамиды Виккерса: генерация АЭ происходила лишь на начальном этапе индентирования, в течение нескольких микросекунд, тогда как пол-

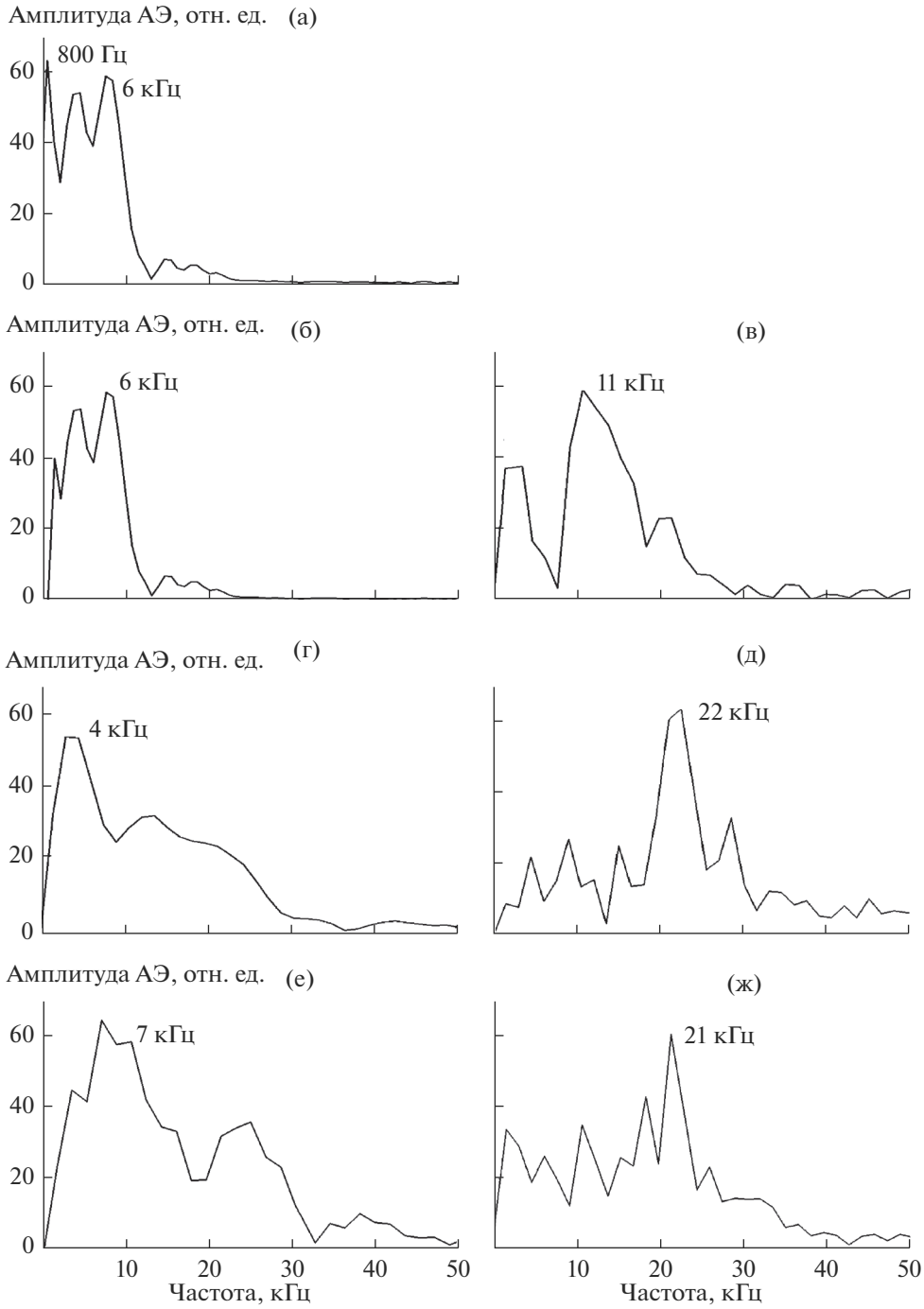


Рис. 4. АЧХ сигналов АЭ, индуцированные ударным бойком в образцах *1A* (а, б), *1B* (в), *2A* (г). *2B* (д), *3A* (е), *3B* (ж) (перед расчетом АЧХ все развертки амплитуд АЭ (кроме рис. 4а) подвергались цифровой низкочастотной фильтрации на уровне 1 кГц).

ная продолжительность внедрения составляла 2 с. Таким образом, формирование отпечатка происходило преимущественно за счет пластического течения. Также ранее сообщалось [20], что при наноиндентировании АМШ на электронных микрофотографиях были обнаружены признаки пластической деформации, но не было видимых следов трещин.

Искажение кристаллической решетки при введении ионов Cr^{3+} [15–17] ослабляет ее и ускоряет первоначальное накопление микротрещин при сжатии материала. В то же время рост пластичности за счет падения структурной связности ввиду облегчения разрывов химических связей в искаженной легированием решетке нарастает быстрее, чем в чистом материале. Последнее обстоятельство

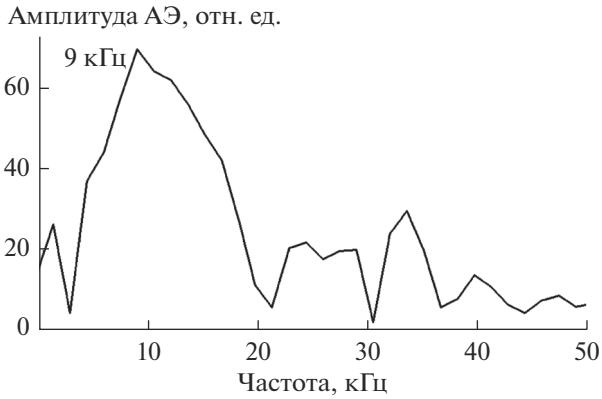


Рис. 5. АЧХ сигналов АЭ, индуцированных ударным бойком в керамике $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}:LiF (см. табл. 1).

объясняет эффект уменьшения длин трещин при легировании.

Дополнительное легирование LiF привело к росту размера микротрещин (приблизительно в 2.5 раза, табл. 1). Эффект объяснен тем обстоятельством, что в АМШ, легированной фторидом лития, рост трещин при механическом воздействии происходит преимущественно в межкристаллитных областях [12], где их протяженность больше, чем внутри зерен керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Легирование керамики $MgAl_2O_4$ ионами Cr^{3+} вызывает разнонаправленные тенденции в ее механическом поведении. С одной стороны, в точках локализации хрома кристаллическая решетка искажена и ослаблена, что при ударном воздействии облегчает зарождение микротрещин и рост их числа. Однако ускоренное накопление разорванных химических связей влечет повышение пластичности материала, которая сдерживает рост трещин.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramisetty M., Sastri S., Kashalikar U., Goldman L.M., Nag N.* Transparent Polycrystalline Cubic Spinels Protect and Defend // Am. Ceram. Soc. Bull. 2013. V. 92. № 2. P. 20–25.
2. *Sands J.M., Fountzoulas C.G., Gilde G.A., Patel P.J.* Modeling Transparent Ceramics to Improve Military Armour // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 2. P. 261–266.
3. *Kimberly J., Ramesh K.T.* Dynamic Compressive Strength of Micron and Sub-Micron Grain Polycrystalline Spinel ($MgAl_2O_4$) // Evaluation of IKTS Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) for Armor and Infrared Dome/Window Applications / Eds McCauley J.W., Patel P. Dresden: ARL, 2013. P. 51–65.
4. *Strassburger E., Hunzinger M., Bauer S.* Dynamic Fragmentation of Spinel // Evaluation of IKTS Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) for Armor and Infrared Dome/Window Applications / Eds McCauley J.W., Patel P. Dresden: ARL, 2013. P. 66–78.
5. *Rufner J.F., Castro R.H.R., Holland T.B., Benthem K.* Mechanical Properties of Individual $MgAl_2O_4$ Agglomerates and Their Effects on Densification // Acta Mater. 2014. V. 69. P. 187–195.
6. *Brik M.G., Papan J., Jovanović D.J., Dramićanin M.D.* Luminescence of Cr^{3+} Ions in $ZnAl_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ Spinels: Correlation between Experimental Spectroscopic Studies and Crystal Field Calculations // J. Lumin. 2016. V. 177. P. 145–151.
7. *Molla A.R., Kesavulu C.R., Chakradhar R.P.S., Tarafder A., Mohanty S.K., Rao J.L., Karmakar B., Biswas S.* Microstructure, Mechanical, Thermal, EPR, and Optical Properties of $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} Spinel Glass–Ceramic Nanocomposites // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 498–509.
8. *Гольева Е.В., Михайлов М.Д., Дунаев А.А., Игнатенков Б.А.* Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ // Опт. журн. 2016. Т. 83. № 2. С. 67–72.
9. *Hassanzadeh-Tabrizi S.A.* Synthesis and Luminescence Properties of YAG:Ce Nanopowder Prepared by The Pechini Method // Adv. Powder Technol. 2012. V. 23. № 3. P. 324–327.
10. *Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Borisov E.V., Kolesnikov E.Y., Lähderanta E., Kurochkin A.V., Mikhailov M.D.* Photoluminescence Properties of Eu^{3+}-Doped $MgAl_2O_4$ Nanoparticles in Various Surrounding Media // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 8. P. 806–811.
11. *Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A., Kolesnikov E.Y., Lähderanta E., Semencha A.V., Kolesnikov I.E.* Nd^{3+} Concentration Effect on Luminescent Properties of $MgAl_2O_4$ Nanopowders Synthesized by Modified Pechini Method // J. Solid State Chem. 2020. V. 289. P. 121486.
12. *Балабанов С.С., Беляев А.В., Новикова А.В., Пермин Д.А., Ростокина Е.Е., Явецкий Р.П.* Получение плотной прозрачной керамики $MgAl_2O_4$, легированной LiF в качестве спекающей добавки // Неорган. материалы.2018. Т. 54. № 10. С. 1105–1111.
13. *Ibarra A., Vila R., Garner F.A.* Optical and Dielectric Properties of Neutron Irradiated $MgAl_2O_4$ Spinels // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233–237. Part 2. P. 1336–1339.
14. *Розанов А.О., Куксенко В.С., Савельев В.Н., Станчиц С.А.* Спектры упругой энергии в твердом теле от импульсного источника излучения // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 10. С. 3381–3393.
15. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Golobokov N.N., Kasatsky N.G.* Study of the Formation of

the Phase Composition and Structure of Magnesium-Aluminate Spinel Obtained by the SHS Method // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1115. P. 042058.

16. *Otroj S.* Impact of Nano-Cr_2O_3 Addition on the Properties of Aluminous Cements Containing Spinel // Mater. Sci. 2015. V. 21. № 1. P. 129–135.

17. *Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galoisy L., Hazemann J.-L.* Structural Relaxation around Substitutional Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$ // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2007. V. 76. № 5. P. 054105.

18. *Barsoum M.W.* Fundamentals of Ceramics. Tailor & Francis. N.Y. 2002. P. 364.

19. *Кадомцев А.Г., Гольева Е.В., Дунаев А.А., Кириенко М.Ф., Синани А.Б., Тихонова Л.В., Чмель А.Е., Щербаков И.П.* Акустическая эмиссия при внедрении индентора в керамику $MgAl_2O_4$ // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 3. С. 323–330.

20. *Zhang J., Lu T., Chang X., Wei N., Qi J.* Unique Mechanical Properties of Nanostructured Transparent $MgAl_2O_4$ Ceramics // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 8. № 1. P. 261–270.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 449–456

УДК 548.512

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ В ЗАКАЛЕННОМ ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ Ti–10V–2Fe–3Al ПРИ СТАРЕНИИ

© 2021 г. А. В. Желнина[1, *], М. С. Калиенко[1, 2], Н. В. Щетников[1], Ф. В. Водолазский[2]

[1]ПАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА", ул. Парковая, 1, Верхняя Салда, 624760 Россия

[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: avzhelnina@gmail.com

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.
После доработки 13.11.2020 г.
Принята к публикации 14.11.2020 г.

Эволюция структуры, фазового состава и твердости закаленного титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al в процессе старения при температуре 500°C исследована методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дюрометрии. Методом полнопрофильного РФА впервые проанализированы изменения периодов кристаллической решетки первичной и вторичной α-фаз при старении сплава. Показано, что ожидаемое перераспределение легирующих элементов между фазами при старении оказывает закономерное влияние на изменение их периодов кристаллической решетки. Установлена кинетика изменения дисперсности вторичной α-фазы при старении.

Ключевые слова: титановый сплав, фазовый состав, диффузия, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0002337X21040163

ВВЕДЕНИЕ

(α + β)-Титановые сплавы переходного класса, к которым относится сплав Ti–10V–2Fe–3Al, благодаря комбинации механических свойств (удельной прочности, вязкости разрушения и усталостной прочности) широко используются в авиастроении для изготовления высокопрочных конструкционных элементов планера и узлов шасси [1, 2]. Технологическая схема [2, 3] позволяет получать полуфабрикаты из данного сплава с широким диапазоном механических свойств: предел прочности от 965 до 1310 МПа, вязкость разрушения от 44 до 110 МПа м$^{1/2}$.

Формирование высокопрочного состояния в сплаве реализуется в процессе упрочняющей термической обработки (**УТО**), включающей закалку из (α + β)-области и последующее старение, при котором происходит распад β-твердого раствора с образованием мелкодисперсной вторичной α-фазы. Параметры термообработки, такие как температура и скорость закалки, температура и продолжительность старения, определяют комплекс свойств сплава [3].

Механические свойства двухфазных титановых сплавов весьма чувствительны к вариации химического состава и к параметрам УТО, поэтому крайне важно понимать, какие изменения происходят в структуре сплава при старении. Актуальными являются вопросы диффузионного перераспределения легирующих элементов в процессе распада β-твердого раствора. Известно, что алюминий преимущественно растворяется в α-фазе, а ванадий и железо – в β-фазе, при этом легирующие элементы имеют различную максимальную растворимость в фазах титана [4, 5]. В работе [6] представлены данные по содержанию легирующих элементов в α- и β-фазах сплава Ti–10V–2Fe–3Al в зависимости от температуры закалки. Помимо температуры закалки, распределение легирующих элементов между фазами в двухфазных титановых сплавах зависит от скорости нагрева на заданную температуру [7]. В работах [8–11] показано, что при распаде β-твердого раствора концентрация легирующих элементов во вторичной α-фазе титана изменяется и зависит от продолжительности и температуры старения.

Известно, что концентрация легирующих элементов в фазах титана определяет их физические свойства, изменяя твердорастворное упрочнение фаз, уровни критических скалывающих напряжений начала движения дислокаций, скорость их движения по кристаллической решетке и проницаемость межфазных границ [12–17]. В [13] на примере самого используемого сплава Ti6Al4V показано, что перераспределение элементов между фазами оказывает значительный эффект на механические свойства первичной и вторичной α-фаз. В [9] установлено, что зависящая от времени диф-

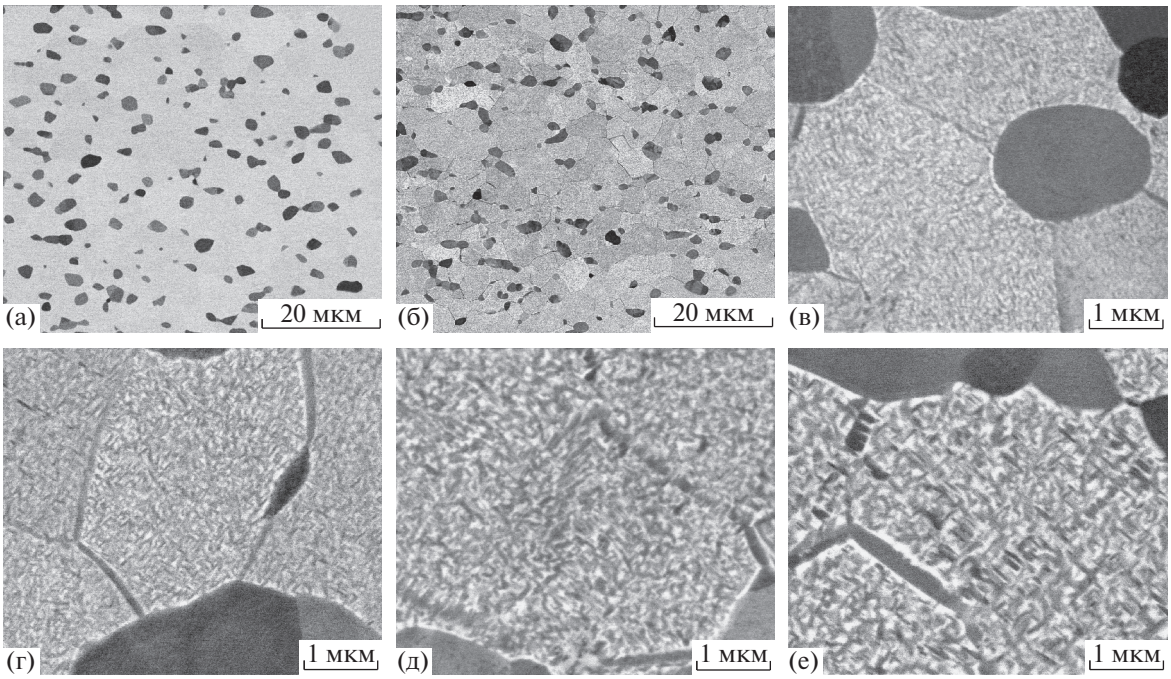


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры сплава Ti–10V–2Fe–3Al после закалки (а) и после старения при температуре 500°C в течение 0.5 (в), 2 (б, г), 8 (д), 32 ч (е).

фузия α- и β-стабилизаторов в процессе старения сплава Ti–10V–2Fe–3Al обусловливает состав фаз, поэтому от окончательного содержания элементов в фазах зависит поведение твердости сплава при старении.

В то же время, насколько известно авторам, не исследовано влияние перераспределения элементов между β-фазой, первичной и вторичной α-фазами на их кристаллические решетки во время старения.

Целью настоящей работы было исследование кинетики структурно-фазовых превращений, эволюции кристаллических решеток фаз и изменения твердости при старении закаленного из двухфазной области сплава Ti–10V–2Fe–3Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом для исследования был деформированный в (α + β)-области пруток диаметром 20 мм из сплава состава Ti9.5V1.7Fe3.1Al (мас. %) производства ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”. Первая ступень термообработки включала закалку в воду с температуры (α + β)-области (753°C), вторая – старение при температуре 500°C с выдержкой в интервале от 30 мин до 32 ч. Термическую обработку проводили на воздухе в электропечи ПТД 1.2-70.

Исследование микроструктуры, измерение твердости и РФА сплава Ti–10V–2Fe–3Al проводили в продольном сечении прутка на микрошлифах с зеркальной поверхностью после фрезерования, поэтапного шлифования на бумаге различной зернистости и финишной полировки коллоидным оксидом кремния. Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) Quanta 3D FEG с использованием детектора обратноотраженных электронов (BSED).

РФА образцов проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye (CuK_α-излучение, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА). Дифрактограммы были записаны в диапазоне 51°–120° 2θ, шаг 0.01°, экспозиция – 1 с в точке. Полнопрофильный анализ полученных дифрактограмм проводили в программе TOPAS 3 [18, 19]. Для подгонки профильной функции уточняли параметры модели, состоящей из трех фаз: первичной $\alpha_п$- и вторичной $\alpha_в$-фаз ($P6_3/mmc$) и β-фазы ($Im\bar{3}m$). Качество подгонки профиля оценивали по весовому фактору недостоверности R_{wp}, а также визуально по разностной кривой. Юстировку дифрактометра проводили, используя эталон корунда (NIST SRM 1976b).

Твердость образцов определяли на микрошлифах (после исследования на РЭМ) по Виккерсу на твердомере DuraScan50 с алмазной пирамидой при нагрузке 9.8 Н (15 отпечатков на образец).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура сплава Ti–10V–2Fe–3Al после закалки на (рис. 1а) характеризуется наличием фазы $\alpha_п$ глобулярной морфологии со средним разме-

ром глобул 2–3 мкм (имеет наиболее темный контраст на снимках), объемная доля которой составляет 13%. В процессе старения происходит распад β-фазы (светлый контраст на снимках) с образованием мелкодисперсной фазы $\alpha_в$ пластинчатой морфологии (рис. 1б–1е). Установлено, что по мере увеличения продолжительности старения от 30 мин до 32 ч дисперсность продуктов распада β-твердого раствора уменьшается.

Первичная и вторичная α-фазы в сплавах титана имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку с близкими параметрами ввиду небольшого отличия их химического состава [8, 9], поэтому их дифракционные линии накладываются друг на друга (рис. 2) и анализировать их можно, используя метод полнопрофильного РФА [20, 21]. На рис. 3 представлены результаты обработки дифрактограмм образцов после старения методом полнопрофильного анализа, демонстрирующие профиль дифракционных линий $\alpha_п$- и $\alpha_в$-фаз. Дифракционные линии $\alpha_п$-фазы имеют разделение на $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$-дублет (рис. 2), что свидетельствует о минимальной плотности дислокаций в данной фазе. При нагреве под закалку происходит сфероидизация деформированной α-фазы, в процессе которой плотность образовавшихся в ходе деформации дислокаций уменьшается и дифракционные линии $\alpha_п$-фазы разделяются на $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$-дублет.

Дисперсность $\alpha_в$-фазы, как было отмечено выше, зависит от продолжительности старения. При увеличении толщины пластинок $\alpha_в$-фазы ширина ее дифракционных линий уменьшается (рис. 3), что связано с изменением размеров области когерентного рассеяния (**ОКР**). После старения продолжительностью 32 ч заметным становится начало разделения дифракционных линии $\alpha_в$-фазы на $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$-дублет (рис. 3в), что свидетельствует о приближении к верхнему пороговому уровню размера кристаллитов $\alpha_в$-фазы, при котором размерный фактор перестает вносить существенный вклад в уширение линий [22].

В работе [21] было показано, что РФА является эффективным инструментом для оценки дисперсности продуктов распада β-твердого раствора и что размер ОКР сопоставим с толщиной пластин мелкодисперсной $\alpha_в$-фазы. Для исследованных состояний ОКР $\alpha_в$-фазы увеличивается от 16 нм после 30 мин до 40 нм после 32 ч старения (рис. 4е). На рис. 5 представлено изменение скорости роста $\alpha_в$-фазы в зависимости от времени старения. В начальный момент старения движущая сила превращения $\beta \rightarrow \alpha_в$ максимальна, скорость роста после 30 мин составляет 90×10^{-13} м/с, а после 32 ч снижается до 3×10^{-13} м/с.

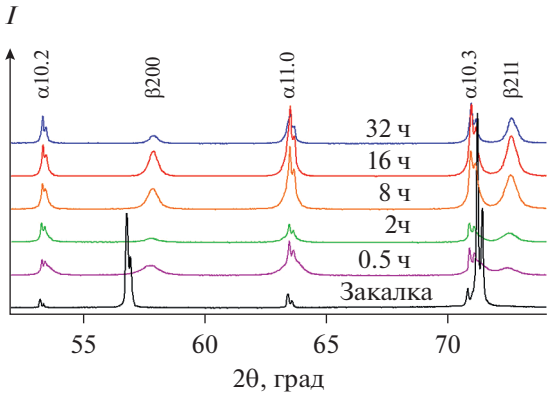


Рис. 2. Дифрактограммы исследованных образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после закалки и старения.

Полученные методом полнопрофильного РФА изменения параметров кристаллических решеток фаз от продолжительности старения сплава представлены на рис. 4. По представленным данным, при увеличении продолжительности старения объем элементарной ячейки β-фазы уменьшается, что приводит к наблюдаемому смещению дифракционных линий в область больших углов 2θ (рис. 3). Изменение углового положения линий α- и β-фаз титана на дифрактограммах состаренных образцов связано с изменением содержания легирующих элементов [23–25]. Содержание элементов замещения Al, V и Fe в α- и β-фазе титана влияет на периоды кристаллических решеток этих фаз ввиду отличия атомных радиусов титана и легирующих элементов [14]. Увеличение содержания ванадия и железа в элементарной ячейке β-фазы уменьшает период ее кристаллической решетки. В ходе старения происходит распад β-твердого раствора, объемная доля β-фазы в структуре уменьшается, при этом в единице объема β-фазы концентрация V и Fe увеличивается, что приводит к наблюдаемому уменьшению объема ячейки β-фазы (рис. 4б).

Анализ перераспределения легирующих элементов между фазами сплава Ti–10V–2Fe–3Al при температурах закалки 753°C и старения 500°C осуществлялся с помощью программного пакета JMatPro [26]. Было рассчитано содержание алюминия, ванадия, железа в α- и β-фазах в равновесном состоянии (табл. 1). По полученным данным, содержание Al больше в α-фазе, а ванадий и железо преимущественно растворяются в β-фазе. Железо практически не растворяется в α-фазе [27], а растворимость ванадия на порядок меньше, чем в β-фазе [6]. В настоящее время не представляется возможным оценить химический состав $\alpha_п$- и $\alpha_в$-фаз с помощью программного моделирования структурно-фазовых превращений. Поэтому дан-

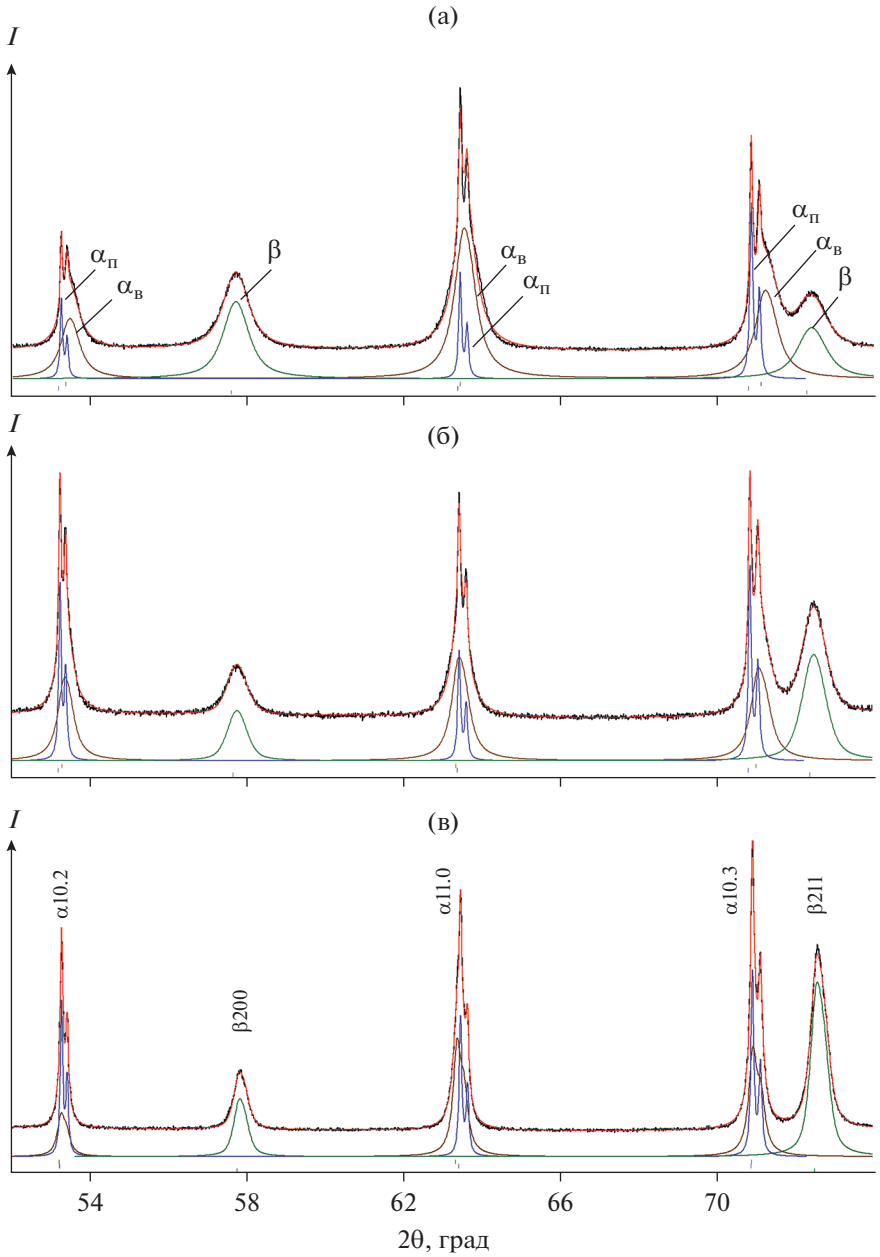


Рис. 3. Дифрактограммы и профиль подгонки дифракционных линий отдельных фаз образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения при температуре 500°C в течение 2 (а), 8 (б), 32 ч (в).

Таблица 1. Равновесная концентрация легирующих элементов в фазах титана и объемная доля фаз в структуре по данным расчета в программе JMatPro

Температура, °C	Фаза	Концентрация, мас. %			Доля фазы, %	
		V	Fe	Al	JMatPro	РФА
753	α	1.82	<0.01	3.85	13.2	15
	β	10.6	1.9	2.98	86.8	85
500	α	1.39	0.02	3.47	73.4	65*
	β	31.87	6.21	2.03	26.6	35

* Суммарно первичная и вторичная α-фазы после 32 ч старения.

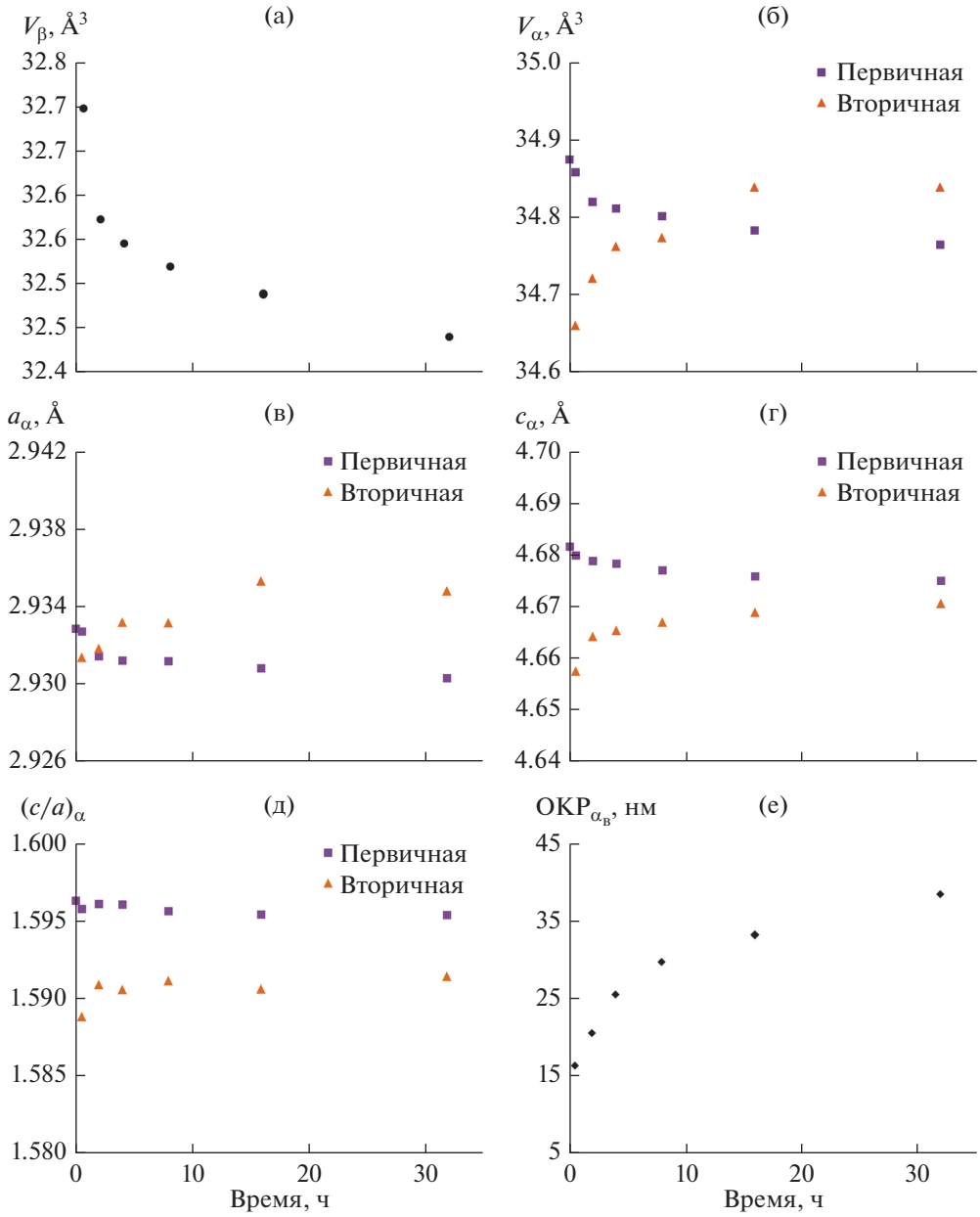


Рис. 4. Зависимости ОКР $\alpha_в$-фазы (е), объема элементарной ячейки β-фазы (а), периодов решетки и объема элементарной ячейки первичной и вторичной α-фаз (б–д) в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al от длительности выдержки при температуре старения 500°C.

ные табл. 1 позволяют только приближенно оценить химический состав фаз.

В табл. 1 представлены также рассчитанные методом РФА объемные доли фаз после закалки и старения. После старения в течение 32 ч объемная доля β-фазы, рассчитанная методом РФА, составляет 35%, что больше 27% по данным расчета в JMatPro. Используя данные РФА и основываясь на экспериментальной зависимости химического состава от объемной доли фаз в сплаве [4], рассчитали концентрацию ванадия в β-фазе после старения при 500°C, которая составляет 22 мас. %, что отличается от полученной в JMatPro концентрации 31.8 мас. %. Тем не менее, несомненным результатом повышения содержания V и Fe в β-фазе является возрастание ее жесткости в два раза [28].

Согласно экспериментальным данным [27], в начальный момент старения сплава Ti–10V–2Fe–3Al концентрация химических элементов в образовавшейся $\alpha_в$-фазе существенно не отличается от их концентрации в β-фазе и составляет (мас. %): V – 10.6, Fe – 1.9, Al – 3 (табл. 1). Как было установлено, скорость роста $\alpha_в$-фазы порядка

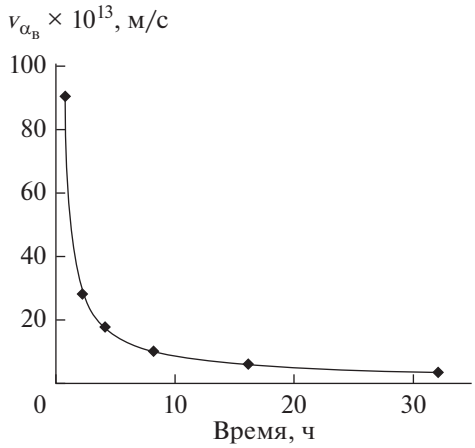


Рис. 5. Изменение скорости роста $\alpha_в$-фазы в процессе старения.

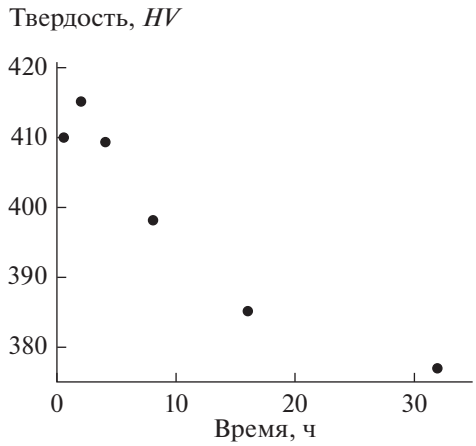


Рис. 6. Зависимость твердости закаленного сплава Ti–10V–2Fe–3Al от времени старения при температуре 500°C (твердость после закалки 291 *HV*).

10^{-13} м/с, что существенно выше скорости диффузии Al, V и Fe в α-фазе при 500°C: коэффициент диффузии D соответственно 9.6×10^{-25} м^2/с, 7.3×10^{-22} и 4.4×10^{-14} [29, 30]. Поэтому изменение химического состава $\alpha_в$ происходит существенно медленнее, чем ее рост.

При увеличении длительности старения химический состав $\alpha_в$-фазы стремится к равновесному (V – 1.4, Fe – 0.02, Al – 3.47 мас. %), поэтому V и Fe уходят в β-фазу, Al диффундирует из β-фазы в $\alpha_в$-фазу. Такое перераспределение легирующих элементов влияет на объем кристаллической решетки фаз. Алюминий и ванадий, как известно, уменьшают периоды кристаллической решетки α-фазы, но в разной степени. При увеличении концентрации алюминия отношение c/a увеличивается, а при легировании ванадием несколько уменьшается [4, 31, 32]. По полученным данным после 30 мин старения сплава периоды a и c образовавшейся $\alpha_в$-фазы, а также соотношение c/a меньше, чем у $\alpha_п$-фазы, что связано с высоким содержанием V и Fe в $\alpha_в$-фазе и меньшим относительно равновесного содержанием Al [9, 27]. С увеличением длительности старения от 30 мин до 32 ч происходит увеличение периодов a и c $\alpha_в$-фазы на 0.34 и 1.31 пм соответственно. Интересным результатом является то, что в ходе старения наблюдается снижение периодов кристаллической решетки $\alpha_п$-фазы: период a уменьшается на 0.25 пм, а период c – на 0.67 пм (при сравнении между закаленным состоянием и после старения 32 ч). Более высокое отношение c/a в $\alpha_п$-фазе по сравнению с $\alpha_в$-фазой сохраняется при старении, что связано с бóльшим содержанием алюминия в $\alpha_п$-фазе по сравнению с в $\alpha_в$-фазой [13]. Объем элементарной ячейки $\alpha_в$-фазы становится больше объема элементарной ячейки $\alpha_п$-фазы после старения продолжительностью порядка 10 ч, что свидетельствует о меньшем содержании легирующих элементов в $\alpha_в$-фазе по сравнению с $\alpha_п$. После 16 ч старения параметры кристаллических решеток $\alpha_п$- и $\alpha_в$-фаз выходят на плато, что указывает на установление равновесного химического состава при данной температуре. Однако наблюдаемое отличие объемов ячейки β-фазы после 16 и 32 ч, судя по изменению ОКР $\alpha_в$-фазы, связано с прохождением процессов коагуляции и уменьшением объемной доли β-фазы.

Таким образом, с использованием полнопрофильного РФА впервые определены параметры кристаллических решеток $\alpha_п$-, $\alpha_в$- и β-фаз, а также размер и скорость роста кристаллитов $\alpha_в$-фазы при изотермическом старении сплава Ti–10V–2Fe–3Al. Размер кристаллитов $\alpha_в$-фазы растет с увеличением длительности старения и в то же время происходит перераспределение химических элементов сплава между фазами, результатом чего является наблюдаемое изменение параметров кристаллических решеток фаз. Комбинация данных параметров при старении с различной выдержкой, очевидно, определяет механические свойства сплава. Уменьшение дисперсности $\alpha_в$-фазы с увеличением времени старения сплава приводит к наблюдаемому снижению твердости (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структуры и фазового состава закаленного высокопрочного титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al после старения при температуре 500°C от 30 мин до 32 ч. Определены параметры кристаллических решеток фаз и размер кристаллитов $\alpha_в$-фазы методом полнопрофильного анализа. Установлены закономерности

эволюции кристаллических решеток фаз и кинетика роста $\alpha_в$-фазы при старении сплава.

Установлено, что размер кристаллитов $\alpha_в$-фазы увеличивается с 16 до 40 нм, при этом скорость ее роста уменьшается с 90×10^{-13} до 3×10^{-13} м/с с увеличением времени старения с 30 мин до 32 ч, что приводит к снижению твердости с 410 до 380 *HV*.

Обнаружено, что после 30 мин старения объем элементарной ячейки $\alpha_в$-фазы меньше, чем $\alpha_п$-фазы: 34.66 и 34.858 Å^3 соответственно. С увеличением времени старения происходят увеличение объема ячейки $\alpha_в$ и уменьшение объема ячейки $\alpha_п$. Объем ячейки $\alpha_в$-фазы становится больше, чем $\alpha_п$-фазы после 10 ч старения сплава (после 32 ч $V_{\alpha_в} = 34.839$ Å^3, $V_{\alpha_п} = 34.765$ Å^3). Объем элементарной ячейки β-фазы уменьшается с 32.7 до 32.44 Å^3 при увеличении времени старения от 30 мин до 32 ч. Изменения объемов решеток связаны с перераспределением химических элементов сплава между фазами, больший объем ячейки $\alpha_в$-фазы в сравнении с $\alpha_п$-фазой после 32 ч старения связан с бóльшим содержанием легирующих элементов в последней.

Соотношение параметров c/a у $\alpha_п$-фазы при старении остается более высоким, чем у $\alpha_в$-фазы (1.595 и 1.591 соответственно), что связано с более высоким содержанием Al в $\alpha_п$-фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boyer R.R., Briggs R.D.* The Use of β Titanium Alloys in the Aerospace Industry // J. Mater. Eng. Perform. 2005. V. 14. P. 681–685. https://doi.org/10.1361/105994905X75448
2. *Cotton J.D., Briggs R.D., Boyer R.R., Tamirisakandala S., Russo P., Shchetnikov N., Fanning J.C.* State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications // JOM. 2015. V. 67. P. 1281–1303. https://doi.org/10.1007/s11837-015-1442-4
3. *Chen C.C., Boyer R.R.* Practical Considerations for Manufacturing High-Strength Ti–10V–2Fe–3A1 Alloy Forgings // JOM. 1979. V. 31. P. 33–39. https://doi.org/10.1007/BF03354533
4. *Zwicker U.* Titan und Titanlegierungen. Berlin: Springer-Verlag, 1974. P. 512.
5. *Collings W.* The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. Metals Park: American Society for Metals, 1984. 261 p.
6. *Maeda T., Flower H.M.* Element Partitioning Behavior in Commercial β Titanium Alloys // Proc. of the 11th World Conf. on Titanium. Kyoto, 2007. P. 443–446.
7. *Barriobero-Vila P., Requena G., Buslaps T., Alfeld M., Boesenberg U.* Role of Element Partitioning on the α–β Phase Transformation Kinetics of a Bi-modal Ti–6Al–6V–2Sn Alloy During Continuous Heating // J. Alloys Compd. 2015. V. 626. P. 330–339. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.176
8. *Li T., Ahmed M., Sha G., Shi R., Casillas G., Yen H.W., Cairney J.M.* The Influence of Partitioning on the Growth of Intragranular α in Near-β Ti Alloys // J. Alloys Compd. 2015. V. 643. P. 212–222. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.143
9. *Li P., Zhang T., Sun X., Zhang H., Wang D., Sun Q., Sun J.* Secondary Hardening Behavior in Ti Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 759. P. 640–647. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.070
10. *Ivasishin O.M., Markovsky P.E., Semiatin S.L., Ward C.H.* Aging Response of Coarse and Fine-Grained β Titanium Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 405 P. 296–305. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.027
11. *Nag S., Banerjee R., Srinivasan R., Hwang J.Y., Harper M., Fraser H.L.* ω-Assisted Nucleation and Growth of α Precipitates in the Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5 Fe β Titanium Alloy // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 2136–2147. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.01.007
12. *Wang C.Y., Yang L.W., Cui Y.W., Pérez-Prado M.T.* High Throughput Analysis of Solute Effects on the Mechanical Behavior and Slip Activity of Beta Titanium Alloys // Mater. Des. 2018. V. 137. P. 371–383. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.029
13. *Zeng L.R., Chen H.L., Li X., Lei L.M., Zhang G.P.* Influence of Alloy Element Partitioning on Strength of Primary α Phase in Ti–6Al–4V Alloy // J. Mater. Sci. Technol. 2018. V. 34. P. 782–787. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.07.016
14. *Zou C., Li J., Wang W.Y., Zhang Y., Tang B., Wang H., Xu D.* Revealing the Local Lattice Strains and Strengthening Mechanisms of Ti Alloys // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 152. P. 169–177. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.028
15. *Williams J.C., Baggerly R.G., Paton N.E.* Deformation Behavior of HCP Ti-Al Alloy Single Crystals // Met. Mater. Trans. A. 2002. V. 33. P. 837–850. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0153-y
16. *Zaefferer S.* A Study of Active Deformation Systems in Titanium Alloys: Dependence on Alloy Composition and Correlation With Deformation Texture // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 344. P. 20–30. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00421-5
17. *Kwasniak P., Garbacz H., Kurzydlowski K.J.* Solid Solution Strengthening of Hexagonal Titanium Alloys: Restoring Forces and Stacking Faults Calculated from First Principles // Acta Mater. 2016. V. 102. P. 304–314. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.041
18. TOPAS. v3, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2005. 88 p.
19. *Coelho A.A.* Indexing of Powder Diffraction Patterns by Iterative Use of Singular Value Decomposition // J. Appl. Crystallogr. 2003. V. 36. P. 86–95. https://doi.org/10.1107/S0021889802019878
20. *Mittemeijer E.J., Scardi P.* Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 2004. 553 p.
21. *Kalienko M.S., Volkov A.V., Zhelnina A.V.* Use of Full-Profile X-Ray Analysis for Estimation of the Dispersity of the Secondary Alpha Phase in High-Strength Titani-

um Alloys // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. P. 412–416. https://doi.org/10.1134/S1063774520020121

22. *Uvarov V., Popov I.* Metrological Characterization of X-ray Diffraction Methods at Different Acquisition Geometries for Determination of Crystallite Size in Nano-Scale Materials // Mater. Charact. 2013. V. 85. P. 111–123. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.09.002
23. *Kar S.K., Ghosh A., Fulzele N., Bhattacharjee A.* Quantitative Microstructural Characterization of a Near Beta Ti Alloy, Ti-5553 under Different Processing Conditions // Mater. Charact. 2013. V. 81. P. 37–48. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.016
24. *Du Z., Xiao S., Xu L., Tian J., Kong F., Chen Y.* Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of a New β High Strength Titanium Alloy // Mater. Des. 2014. V. 55. P. 183–190. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.070
25. *Chen F.W., Xu G., Zhang X.Y., Zhou K.C., Cui Y.* Effect of α Morphology on the Diffusional β ↔ α Transformation in Ti–55531 During Continuous Heating: Dissection by Dilatometer Test, Microstructure Observation and Calculation // J. Alloys Compd. 2017. V. 702. P. 352–365. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.209
26. *Saunders N., Kucherenko S., Li X., Miodownik A.P., Schillé J.P.* A New Computer Program for Predicting Materials Properties // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 463–469. https://doi.org/10.1361/105497101770333036
27. *Li P., Sun X., Zhang T., Zhang H., Wang D., Sun Q., Sun J.* Adaptive Volume Control in Titanium Alloy for High Temperature Performance // Materials. 2019. V. 12. P. 3950–3958. https://doi.org/10.3390/ma12233950
28. *Raghunathan S.L., Stapleton A.M., Dashwood R.J., Jackson M., Dye D.* Micromechanics of Ti–10V–2Fe–3Al: in situ Synchrotron Characterisation and Modelling // Acta Mater. 2007. V. 55. №. 20. P. 6861–6872. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.08.049
29. *Nakajima H., Yusa K., Kondo Y.* Diffusion of Iron in a Diluted α-Ti–Fe Alloy // Scr. Mater. 1996. V. 34. P. 249–253. https://doi.org/10.1016/1359-6462(95)00511-0
30. *Xu W.W., Shang S.L., Zhou B.C.* A First-principles Study of the Diffusion Coefficients of Alloying Elements in Dilute α-Ti Alloys // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 16870–16881. https://doi.org/10.1039/C6CP01899H
31. *Aurelio G., Guillermet A.F., Cuello G.J., Campo J.* Metastable Phases in the Ti-V System: Part I. Neutron Diffraction Study and Assessment of Structural Properties // Met. Mater. Trans. A. 2002. V. 33. P. 1307–1317. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0057-x
32. *Ahmed T., Flower H.M.* Partial Isothermal Sections of Ti–Al–V Ternary Diagram // Mater. Sci. Technol. 1994. V. 10. P. 272–288. https://doi.org/10.1179/mst.1994.10.4.272

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 457–464

УДК 543.62

СТЕХИОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. А. Почтарь[1, *], В. В. Малахов[1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: po4tar@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.
После доработки 20.11.2020 г.
Принята к публикации 24.11.2020 г.

Представлены примеры, с разных сторон характеризующие возможности определения стехиографическим методом дифференцирующего растворения фазового состава твердых многоэлементных веществ и материалов, содержащих наноструктурированные формы различных компонентов. Применение стехиографии позволяет без использования эталонов твердых фаз обнаруживать и количественно определять как известные, так и неизвестные кристаллические и аморфные фазы постоянного и переменного составов. Применение методов стехиографии и положений неравновесной термодинамики позволяет получить принципиально новые сведения о твердофазных превращениях в многоэлементных многофазных веществах и материалах.

Ключевые слова: химический состав, функциональные материалы, стехиография

DOI: 10.31857/S0002337X21040126

ВВЕДЕНИЕ

Многообразны химические и структурные формы гетерофазных твердых неорганических веществ и материалов. Образцы твердых фаз одинакового стехиометрического состава, но с различной предысторией (природные или синтетические образцы, подвергавшиеся в той или иной степени термическому, механическому, радиационному воздействию и т.п.) всегда различаются морфологией, дисперсностью, пористой структурой и удельной поверхностью, а также природой межфазных поверхностей раздела. Различные формы фаз могут быть беспорядочно распределены в навесках проб, в том числе одни фазы в открытых и закрытых порах других. Никакое измельчение проб не приводит к гомогенному распределению. Как следствие, приготовить стандартные образцы твердых многоэлементных многофазовых объектов неизвестного фазового состава фактически невозможно.

При анализе твердых веществ неизвестного фазового состава необходимо, прежде всего, обнаружить присутствующие в них фазы, определить их стехиометрический состав и затем провести количественное определение. Все эти три этапа фазового анализа можно проводить с помощью стехиографического метода дифференцирующего растворения (**ДР**). К настоящему времени развиты подходы к формированию условий динамических процессов ДР, разработана система стехиографических расчетов результатов анализа методом ДР, обнаружения химических соединений в неразделившихся смесях [1, 2]. В работе [3] были изложены стехиографические подходы к определению неоднородности состава и структуры твердых веществ методом ДР, обоснованные результатами математического моделирования. В настоящей статье приведены новые примеры, с разных сторон характеризующие возможности определения методом ДР данных о фазовом составе анализируемых веществ.

Стехиография существенно дополняет данные рентгенофазового анализа (**РФА**). Метод ДР позволяет количественно определить элементный состав и содержание фаз в объектах анализа в виде стехиометрических формул известных и неизвестных фаз, кристаллических и аморфных фаз, фаз постоянного и переменного состава с различной степенью насыщения. Чувствительность количественного определения на 2–3 порядка выше, чем РФА.

Материаловеды обычно воспринимают результаты метода ДР как некое добавление к РФА и другим методам фазового анализа. С химико-аналитической точки зрения методы стехиографии можно сравнить с хроматографией, вольтам-

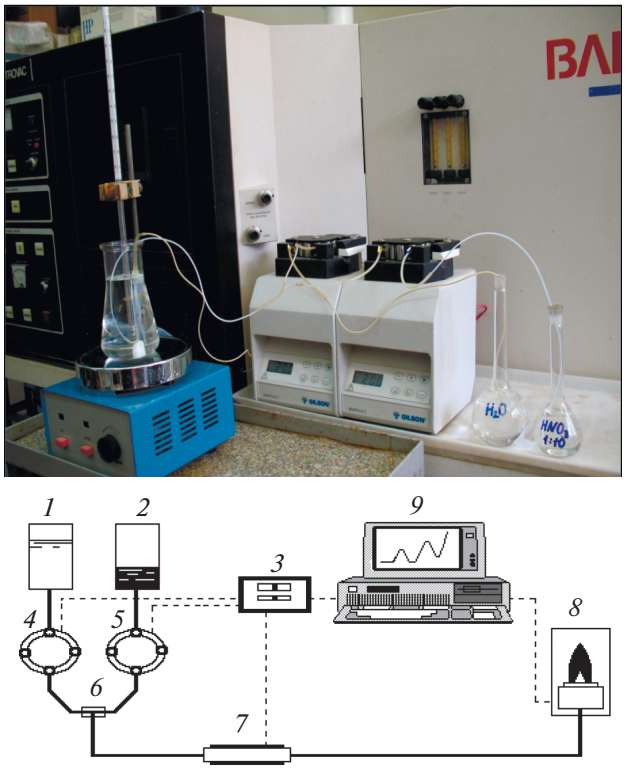


Рис. 1. Фото и схема стехиографа: *1*, *2* – емкости с компонентами растворителя; *3* – электронное устройство; *4*, *5* – перистальтические насосы; *6* – смеситель, *7* – реактор; *8* – детектор-анализатор, *9* – ЭВМ.

перометрией и др. методами. С физико-химической точки зрения методы стехиографии – пример эволюции процессов растворения твердых веществ в динамическом режиме. Эти выводы подтверждают стехиографические исследования многих тысяч твердых образцов, содержащих почти все элементы Периодической системы Д.И. Менделеева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДР анализируемых проб функциональных материалов проводили в проточном динамическом режиме при увеличении концентрации и температуры растворения с использованием стехиографа [4], в качестве детектора-анализатора использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (**АЭС-ИСП**) фирмы Baird (Голландия). Фото и схема стехиографа приведены на рис. 1. Перистальтические насосы подают компоненты растворителя по капиллярам в смеситель с различной скоростью. Электронное устройство регулирует скорость потоков по заданной программе и обеспечивает объединенный поток растворителя из смесителя в реактор с постоянной объемной скоростью (~3 мл/мин) и непрерывно возрастающей концентрацией растворителя. Реактор представляет собой трубку из полиэтилена или другого кислотостойкого материала с внутренним диаметром ≈5 мм и длиной до 5–6 см. В реактор помещается навеска анализируемой пробы ≈10 мг, закрепленная на вкладыше одноразового использования (рис. 2). Вкладыш изготовлен из полимерной пленки с липкой поверхностью. На поверхности вкладыша прилипшая навеска пробы образует монослой из дисперсных частиц ≤40 мкм. В реакторе происходит растворение навески, и образующийся раствор направляется в детектор-анализатор. Детектор-анализатор позволяет определять в потоке образующегося раствора одновременно с периодичностью от 1 с почти все элементы Периодической системы с чувствительностью $n \times 10^{-2}$–$n \times 10^{-3}$ мкг/мл и погрешностью ≤5%.

Элементный состав потока образующегося раствора анализировали по следующим спектральным линиям элементов (нм): Al 308.2, Fe 238.2, In 230.3, Se 196.0, La 379.0, Cu 324.7, Mo 202.0, Li 670.7, Nb 315.9, Te 214.2. Они были выбраны с учетом отсутствия прямого спектрального наложения. В тех случаях, когда все же обнаруживаются спектральные помехи, программное обеспечение прибора позволяет рассчитать математическую поправку на межэлементное наложение. Информацию о концентрации элементов по ходу растворения и возникающие на экране монитора кинетические кривые растворения элементов фиксировали, корректируя в режиме стехиографического титрования [2]. Промежуточную информацию в виде кинетических кривых растворения элементов получают в абсолютном и нормированном виде, в интегральной и дифференциальной формах, а также в виде стехиограмм. Расчеты выполняли по средним значениям участков стехиограмм, рассчитанных по нескольким десяткам расчетных точек [1]. Конечная информация выдается в виде кинетических кривых растворения найденных фаз. Поскольку кислород указанным методом не определяется, формулы соответствующих фаз представлены в их фрагментарной форме – без кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применения стехиографического метода ДР для анализа функциональных материалов

Катализаторы на основе оксида меди-железа для дегидрирования амминборана. Метод послойного горения глицин-нитратного предшественника является одим из эффективных способов получения смешанного оксида меди-железа со структурой кубической шпинели [5]. На основании метода РФА невозможно делать выводы о стехиометрии полученного оксида $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, поскольку структуры и дифракционные картины

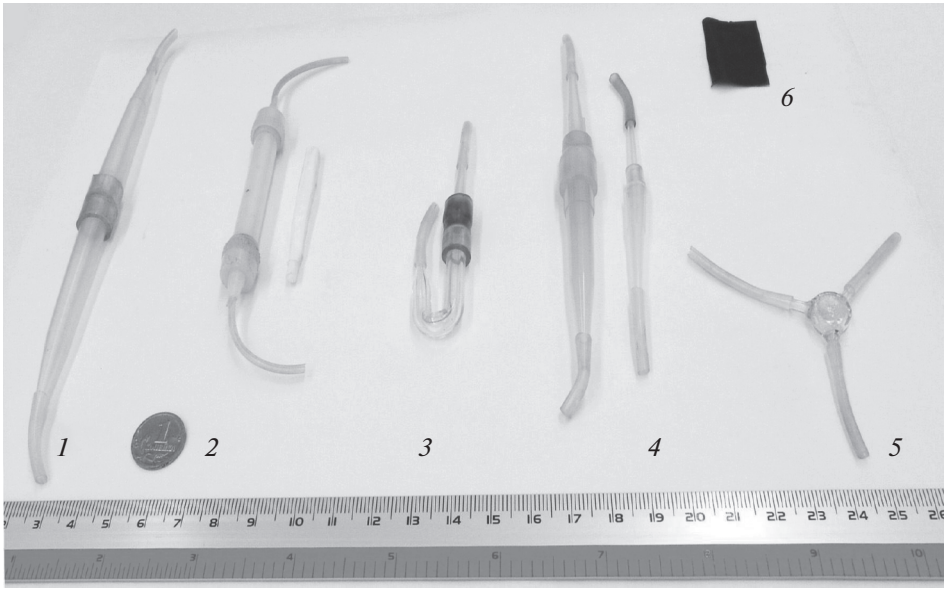


Рис. 2. Фото реакторов, смесителя и вкладыша одноразового использования проточного стехиографа: *1–4* – реакторы различного объема, *5* – стеклянный смеситель потоков компонентов растворителя, *6* – липкий вкладыш с нанесенной на его поверхность навеской пробы.

оксида Cu–Fe и Fe_3O_4 близки. С другой стороны, стехиометрия является важной характеристикой, определяющей каталитические свойства синтезируемых образцов феррита меди. Использование метода ДР позволило установить, что основной фазой в исходном продукте горения является Cu–Fe-фаза со стехиометрией Cu : Fe = 0.29, поэтому можно утверждать, что обнаруженная РФА фаза кубической шпинели имеет состав $Cu_{0.7}Fe_{2.3}O_4$. При дополнительном прокаливании образца феррита меди при 300°C наблюдается изменение состава медьсодержащих оксидных примесных фаз; при этом содержание, стехиометрия и кристаллическая модификация основной фазы феррита сохранились. Прокаливание образцов при более высокой температуре приводит к ожидаемому результату. Согласно РФА и ДР, наблюдаются снижение содержания примесных фаз, структурный переход кубической шпинели в тетрагональную, увеличение ее содержания (табл. 1).

Катализаторы глубокого окисления перовскитового ряда. При анализе методом ДР катализаторов на основе оксида La-Cu, также синтезированных из металлорганических комплексных соединений в двух режимах: объемного и послойного горения [6], был применен двухстадийный способ расчета. Это позволило обнаружить фазу LaCu ($La_2Cu_2O_5$), включенную в объем матричной фазы $LaCu_{0.5}$ (La_2CuO_4) (рис. 3). Результаты ДР согласуются с результатами определения фазового состава образцов с помощью РФА и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) на качественном уровне [6].

Катализаторы на основе Fe_2O_3 для окисления продуктов газификации твердых топлив. Увеличение активности, улучшение текстурных характеристик и стабильность работы катализатора на основе оксида железа(III) могут быть достигнуты путем введения промоторов на основе Cu, Al. На рис. 4 приведены результаты ДР для композитного катализатора на основе оксида Fe-Al. Извест-

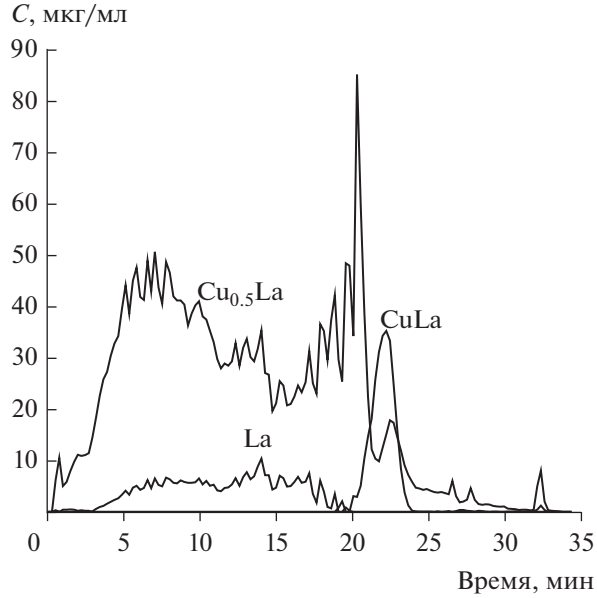


Рис. 3. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе образца La–Cu–O послойного горения.

Таблица 1. Фазовый состав катализатора на основе оксида Cu-Fe по данным РФА и ДР

Образец	Состав	
	РФА	ДР (фрагментарная формула, мас. %)
CuFe, исходный	$Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (куб.), a = 8.386 Å, D = 915 Å $CuFeO_2$ CuO Cu_2O	$Cu_{0.29 \pm 0.02}Fe$, 65.1 Fe, 9.7 CuFe, 9.3 $CuFe_{0.4 \pm 0.02}$*, 14.4 Cu, 1.4
CuFe, 300°C	$Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (куб.), a = 8.370 Å, D = 300 Å $CuFeO_2$ CuO	$Cu_{0.29 \pm 0.06}Fe$, 62.0 Fe, 13.2 CuFe, 10.1 $CuFe_{0.24 \pm 0.02}$*, 14.5 Cu, 0.2
CuFe, 700°C	$Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (тетр.), $a = b$ = 5.817, c = 8.708 Å, D = 460 Å Fe_2O_3 CuO	$Cu_{0.41 \pm 0.02}Fe$, 93.6 Fe, 3.2 Cu, 3.2

* Предположительно, рентгеноаморфные твердые растворы Cu–Fe.

но, что оксиды алюминия и железа образуют гомогенные твердые растворы с любым соотношением этих элементов. На рис. 4, по существу, приведены зависимости ДР одного и того же твердого раствора, но в двух формах: первая – твердый раствор оксида железа в оксиде алюминия, а вторая, наоборот, раствор оксида алюминия в оксиде железа. Обе формы характеризуются невысокой концентрацией растворенных веществ.

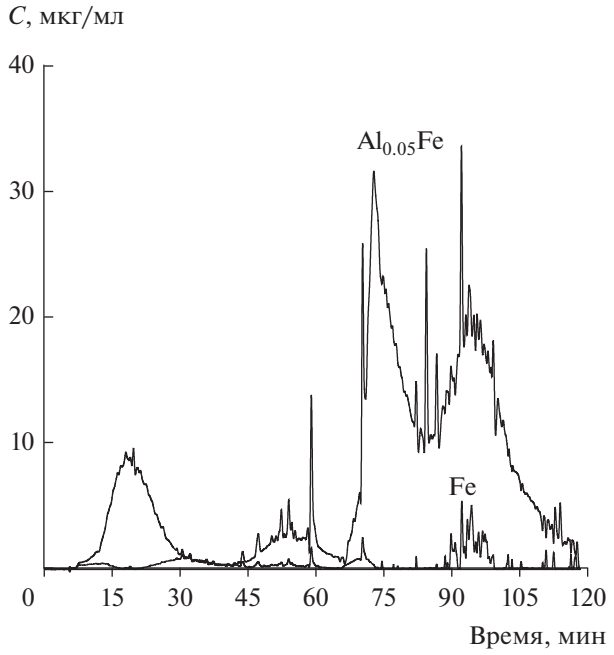


Рис. 4. Кинетические кривые растворения фаз, обнаруженных в составе оксида Fe-Al.

Согласно данным РФА, при введении алюминия в оксид железа не наблюдается появления кристаллических алюминийсодержащих фаз. В то же время происходит изменение объема элементарной ячейки гематита, что может свидетельствовать о вхождении катионов алюминия в решетку Fe_2O_3 [7].

Для катализаторов Cu–Fe–Al данные ДР также показывают наличие фазы Fe–Al с небольшим содержанием алюминия. Медь в составе катализатора находится в нескольких состояниях: в виде, предположительно, оксида и как компонент $Cu_{0.19}Fe_{0.05}Al$, также наблюдается образование фазы на основе оксида железа состава $Cu_{0.36}Al_{0.11}Fe$ (рис. 5). Последнее соединение ассоциируется с рентгенографически наблюдаемой фазой шпинели $(Cu,Fe,Al)_3O_4$ [7].

Халькогенидная система Li_2Se–In_2Se_3. $LiInSe_2$ востребован в качестве материалов нелинейной оптики. Главное требование – высокая химическая однородность и оптическое качество. С целью обнаружения и идентификации неоднородностей кристаллов был применен метод ДР как высокочувствительный к обнаружению наноразмерных фаз. Объектами исследования были желтые и красные участки кристаллов, однофазные по данным РФА [8]. Для светлых участков кристалла отношение Li : In близко к стехиометрическому 1 : 1, а темные участки характеризуются пониженным содержанием Li в составе фазы переменного состава $Li_{3x-1}In_{1+x}Se_2$ и повышенным содержанием примесных фаз (табл. 2). Этот факт объясняет механизм распада пересыщенного твердого раствора $Li_{3x-1}In_{1+x}Se_2$ с понижением температуры. По результатам проведенного исследования были оптимизированы условия выра-

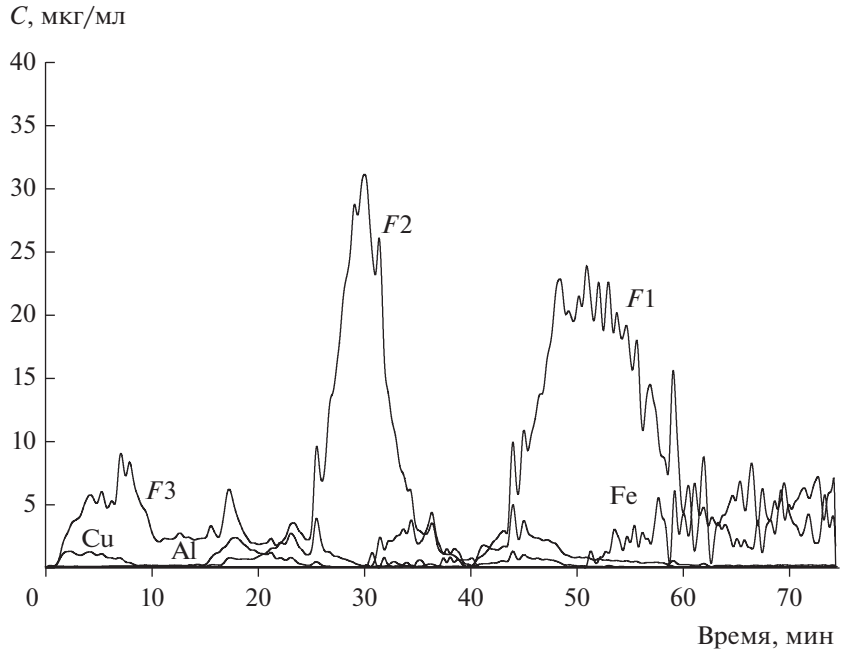


Рис. 5. Кинетические кривые растворения фаз $Al_{0.05}Fe$ (*F*1), $Cu_{0.36}Al_{0.11}Fe$ (*F*2), $Cu_{0.19}Fe_{0.05}Al$ (*F*3), обнаруженных в составе оксида Cu-Fe-Al.

щивания однородных кристаллов высокого оптического качества [8].

Метод ДР в исследовании эволюции необратимых процессов приготовления функциональных материалов. Многие теории современной химии в значительной степени основаны на закономерностях обратимых процессов с константами равновесия. Обратимые равновесные процессы всегда предсказуемы, что обеспечивает правильность и точность интерпретации их результатов. Необратимые процессы также широко используют в химии, особенно при приготовлении катализаторов. Но результаты необратимых процессов всегда непредсказуемы. В необратимых процессах образуются вещества, определение состава которых является фундаментальной и нерешенной проблемой химии. Однако развитый арсенал абстрактных положений неравновесной термодинамики и ее специфическая терминология (бифуркации, аттракторы, детерминистский хаос, диссипативные структуры и другие термины) едва ли присутствуют в языке химиков-экспериментаторов. Это относится и к эволюции *T*–*T*-процессов.

Важнейшее положение неравновесной термодинамики заключается в том, что для получения наиболее полной и содержательной информации о необратимых процессах необходимо исследовать их эволюцию. Эволюция состава, структуры и свойств продуктов необратимых процессов приготовления функциональных материалов проходит в динамическом режиме – при возрастании движущей силы

Таблица 2. Фазовый состав кристалла $LiInSe_2$ по данным ДР

Цвет кристалла	Содержание Li-фазы, мкг	Содержание основной фазы, мас. %; Li : In	Содержание примесных фаз, мас. %	
			Li	In
Желтый	0.03	99.3; 0.98 : 1.01	0.10	0.6
Коричневатый	0.28	97.7; 0.86 : 1.05	0.07	1.6
Темно-красный	–	98.0; 0.79 : 1.07	0.06	1.7
Темно-красный	1.7	97.6; 0.72 : 1.09	0.19	2.1
Темно-красный	2.2	98.0; 0.70 : 1.10	0.06	1.7
Красный	–	99.0; 0.96 : 1.01	0.10	0.9
Светло-красный	0.1	98.8; 0.98 : 1.01	0.2	0.6

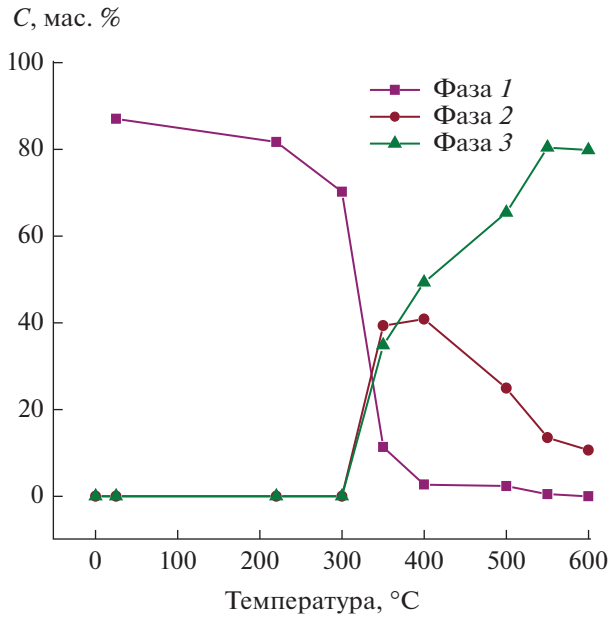


Рис. 6. Содержание оксидных многоэлементных фаз в системе Mo–V–Te–Nb–O в зависимости от температуры процесса термообработки (см. табл. 3).

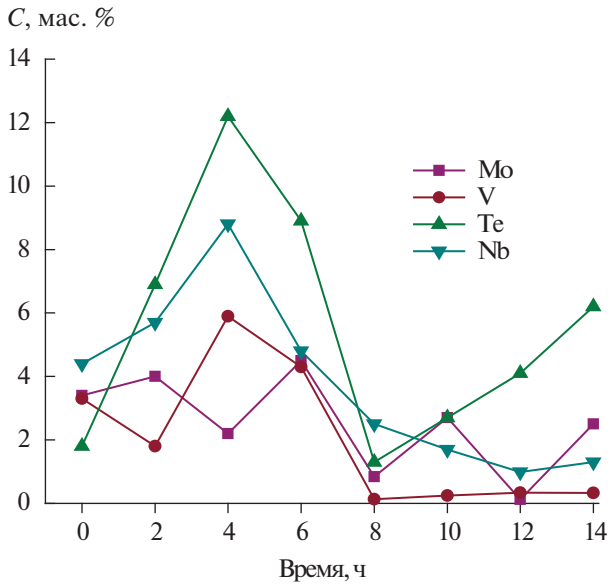


Рис. 7. Содержание оксидных одноэлементных фаз в системе Mo–V–Te–Nb–O в зависимости от времени процесса термообработки.

процессов (температуры, концентрации компонентов и др.).

Рассмотрим пример исследования процессов эволюции при приготовлении функционального материала – катализатора состава Mo–V–Te–Nb–O для окислительного аммонолиза пропана [9]. Динамический режим процессов заключался в поэтапном (через 1 ч) повышении температуры системы от 25 до 600°C. После каждого этапа отбирали пробу продукта и определяли фазовый состав методом ДР (табл. 3).

Переменный состав аморфных многоэлементных фаз облегчает процессы твердофазного взаимодействия и определят разнообразие их скоростей. Рассматривая данные табл. 3, можно предположительно выделить 17 таких процессов. Потеря прекурсором всего Nb (1) и образование оксидных фаз Mo (2), V (3), Te (4), Nb (5) – точка бифуркации. Превращение фазы *1* в фазу *2* (6) и в оксидные фазы Mo (7), V (8), Te (9) и Nb (10). Превращение фазы *1* в фазу *3* (11) и в оксидные фазы Mo (12), V (13), Te (14) и Nb (15). Превращение фазы *1* в фазу *3* (16) и фазы *2* в фазу *3* (17). Процессы 6–17 – область бифуркации и детерминистского хаоса. Анализ данных табл. 3 не по строкам, а по столбцам позволяет выявить кинетические зависимости обобщенных потоков вещества и закономерности процессов эволюции (рис. 6 и 7). Фазы *1* и *2* – это две формы распадающейся фазы *1*. Эти формы фазы *1* имеют одинаковый элементный состав (Mo, V и Te), но различаются по степени насыщения. Фаза *3* – иная оксидная фаза переменного состава, которая состоит не только из Mo, V и Te, но также из Nb. При увеличении температуры от 350 до 600°C эволюция выражается в постепенном превращении фазы *1* в две конечные оксидные многоэлементные фазы: в фазу *2* (B2) и в фазу *3* (B1), а также в оксидные фазы Mo, V, Te и Nb.

Исследование эволюции позволяет выявить причину случайного события в процессе приготовления катализатора системы Mo–V–Te–Nb–O. На рис. 6 видно, что фаза *2* (B2) стремится к своему полному исчезновению. Однако произошло случайное пресечение хода двух независимых процессов: распада и кристаллизации аморфных частиц фаз. Кристаллизация приводит к прекращению распада фазы *2* (B2). Причина этого события – случайный выбор экспериментатором продолжительности ступени нагрева в 2 ч. Вероятно, следовало бы увеличить продолжительность стадий до начала кристаллизации, что могло бы привести к полному превращению фазы B2 в селективную фазу B1.

Процессы диссипативной самоорганизации в эволюционирующих неравновесных системах как следствие случайных равновероятных флуктуаций обычно приводят к появлению и развитию не одной, а нескольких форм новообразований в составе таких систем [10]. Химико-аналитический подход к описанию процессов эволюции позволяет использовать не абстрактные физико-химические, а химические термины, понятные химикам. При полном распаде прекурсора (точка бифуркации) продукты распада “забывают” о его

Таблица 3. Условия приготовления и состав детектируемых при стехиографическом анализе образцов оксидных фаз системы Mo–V–Te–Nb–O

Время, ч	t, °C	Формула	C, мас. %	Формула	C, мас. %	Формула	C, мас. %	C, мас. %			
		прекурсор* и фаза *1*		фаза *2* (B2)		фаза *3* (B1)		Mo	V	Te	Nb
1*	25	$MoV_{0.21}Te_{0.22}Nb_{0.06}$	87.0	–	–	–	–	3.4	3.3	1.8	4.4
2*	220	$MoV_{0.27}Te_{0.15}Nb_{0.03}$	81.7	–	–	–	–	4.0	1.8	6.9	5.7
3	300	$MoV_{0.13}Te_{0.10}$	70.2	–	–	–	–	2.2	5.9	12.2	8.8
4	350	$MoV_{0.13}Te_{0.13}$	11.3	$MoV_{0.20}Te_{0.25}$	39.3	$MoV_{0.19}Te_{0.02}Nb_{0.12}$	34.8	4.5	4.3	8.9	4.8
5	400	$MoV_{0.14}Te_{0.07}$	2.7	$MoV_{0.43}Te_{0.43}$	40.8	$MoV_{0.20}Te_{0.04}Nb_{0.13}$	49.3	0.84	0.13	1.3	2.5
6	500	$MoV_{0.14}Te_{0.05}$	2.3	$MoV_{0.35}Te_{0.28}$	24.9	$MoV_{0.25}Te_{0.05}Nb_{0.13}$	65.4	2.7	0.25	2.7	1.7
7	550	$MoV_{0.14}Te_{0.04}$	0.45	$MoV_{0.28}Te_{0.30}$	13.5	$MoV_{0.27}Te_{0.08}Nb_{0.12}$	80.4	0.12	0.34	4.1	0.99
8	600	–	–	$MoV_{0.30}Te_{0.31}$	10.6	$MoV_{0.28}Te_{0.08}Nb_{0.12}$	79.8	2.5	0.33	6.2	1.3

существовании и при увеличении температуры начинают взаимодействовать между собой. При дальнейшем повышении температуры одни продукты накапливаются, а другие, менее устойчивые, разрушаются (область бифуркаций и детерминистского хаоса). При более высоких температурах происходит кристаллизация аморфных форм твердых фаз. На этом обычно заканчивают процесс приготовления катализаторов, заботясь о сохранении их высокой удельной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неоднородность функциональных материалов возникает по двум основным причинам. С одной стороны, это зачастую необходимое условие получения желательных свойств материалов. С другой – следствие неконтролируемых процессов при их приготовлении. В этой ситуации определение пространственной и локальной неоднородности состава и структуры материалов приобретает первостепенное значение. Сведения на этот счет приведены и обобщены в недавно опубликованной монографии [11].

В настоящей работе приведены новые результаты определения стехиографическим методом ДР неоднородности состава и структуры гетерогенных катализаторов и других функциональных материалов, возникающей при их приготовлении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № АААА-А21-121011390006-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малахов В.В., Власов А.А.* Расчеты и интерпретация результатов стехиографического анализа твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 3. С. 268–275.
2. *Малахов В.В., Болдырева Н.Н., Власов А.А., Довлитова Л.С.* Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473–479.
3. *Почтарь А.А., Малахов В.В.* Новые стехиографические методы определения пространственной неоднородности состава и структуры твердых веществ и материалов // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 790–796.
4. *Малахов В.В.* Особенности динамического режима дифференцирующего растворения как метода фазового анализа // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1125–1135.
5. *Sutka A., Mezinskis G.* Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials // Front. Mater. Sci. 2012. V. 6. P. 128.
6. *Komova O.V., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Pochtar A.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I.* A Solid Glycine-Based Precursor for the Preparation of La_2CuO_4 by Combustion Method // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 1869.
7. *Bulavchenko O.A., Pochtar A.A., Gerasimov E.Y., Fedorov A.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A., Kaichev V.V.* Chemical and Texture Promoters in Cu-Fe-Al Oxide Nanocomposite Catalysts for Combustion of Solid Fuel Gasification products // Appl. Catal., A. 2020. V. 590. P. 117364.
8. *Vasilyeva I.G., Pochtar A.A., Isaenko L.I.* Origin of the Solid Solution in the $LiInSe_2$–In_2Se_3 System // J. Solid State Chem. 2014. V. 220. P. 91–96.
9. *Малахов В.В., Пармон В.Н.* Неравновесная термодинамика и стехиография в исследовании твердофазных процессов приготовления функциональных материалов // Докл. РАН. 2019. Т. 488. № 3. С. 272.
10. *Третьяков Ю.Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731.
11. *Малахов В. В.* Стехиография. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 284 с.