

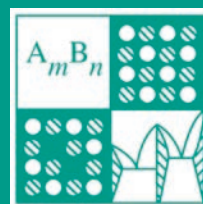
Том 59, Номер 3

ISSN 0002-337X

Март 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 3, 2023

Взаимодействие металлического катализатора с материалом барьерного слоя в процессе высокотемпературного формирования наночастиц никеля

С. В. Булярский, А. А. Дудин, П. Е. Львов, Т. С. Гришин, Г. А. Рудаков, Г. Г. Гусаров 243

Кинетика высокотемпературной нитридации твердых растворов Zr–Nb

И. А. Ковалев, Г. П. Кочанов, В. Ю. Зуфман, Л. О. Львов, С. В. Шевцов, К. Ю. Демин, А. И. Ситников, А. В. Шокодько, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев 251

Технологические особенности получения феррита цинка с применением золь–гель-метода

Н. П. Шабельская, М. А. Егорова, А. М. Раджабов, В. А. Ульянова, Ю. А. Гайдукова 260

Анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава SSu3 с литием в среде электролита NaCl

И. Н. Ганиев, Ш. Ш. Окилов, Н. М. Муллоева 266

Магнитные аэрогели на основе оксида графита как сорбенты доксорубина

Е. А. Еремينا, А. В. Каплин, А. А. Рублева, Е. А. Гудилин, В. В. Еремин 273

Фотокаталитические свойства пленочных пористых материалов на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

А. П. Демиров, И. В. Блинков, Д. С. Белов, Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, В. М. Касимова, В. Г. Костишин 281

Колебательные спектры молибдата стронция-висмута: эксперимент и расчет из первых принципов

Е. В. Соколенко, Е. С. Буянова, З. А. Михайловская, Г. В. Слюсарев 294

Исследование растворимости и процесса испарения в системе $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{--Li}_6\text{Tb(BO}_3)_3$

Р. Е. Николаев, В. А. Трифонов, А. А. Павлюк, Е. В. Полякова, И. Ю. Филатова, Н. Г. Наумов 301

Низкотемпературное фазообразование в системе $\text{BaF}_2\text{--LaF}_3$

А. А. Александров, А. Г. Брагина, Н. И. Сорокин, В. В. Воронов, А. А. Лугина, С. В. Кузнецов, В. К. Иванов, П. П. Федоров 306

Изменение рельефа поверхности кварцевого стекла при ультразвуковой обработке

Б. С. Лунин, А. Л. Николаев 317

Влияние ионов лития на свойства кальций-сульфатных цементных материалов

Д. Р. Хайрутдинова, М. А. Гольдберг, П. А. Крохичева, О. С. Антонова, Ю. Б. Тютькова, С. В. Смирнов, А. С. Фомин, А. А. Егоров, Т. О. Обокина, А. И. Синайская, А. А. Коновалов, А. И. Огарков, С. М. Баринев, В. С. Комлев 323

Синтез металлокерамических композитов $\text{Fe/TaON}/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ для фотокаталитической деградации хлорамфеникола в воде

Л. Н. Скворцова, К. И. Казанцева, К. А. Болгару, А. А. Регер, И. А. Артюх, К. А. Дычко 333

Исследование динамики резорбции в трис-буфере гранул на основе гидроксиапатита, волластонита и желатина

А. П. Солоненко, А. Е. Шевченко, Д. А. Полонянкин 341

Электроискровой синтез коллоидного раствора наночастиц серебра с использованием различных модификаторов для иммобилизации на поверхности трековых мембран

И. Н. Фадейкина, Е. В. Андреев, О. В. Криставчук, В. И. Кукушкин, А. Н. Нечаев, П. Ю. Апель 349

УДК 53.096;54.057

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА С МАТЕРИАЛОМ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

© 2023 г. С. В. Булярский¹, *, А. А. Дудин¹,
П. Е. Львов^{1,2}, Т. С. Гришин¹, Г. А. Рудаков¹, Г. Г. Гусаров¹

¹Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
Ленинский пр., 32А, Москва, 119991 Россия

²Ульяновский государственный университет, ул. Л. Толстого, 42, Ульяновск, 432017 Россия

*e-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Проведено исследование влияния условий отжига на формирование наночастиц никеля на барьерном слое нитрида титана, синтезированного методом атомно-слоевого осаждения. Показано, что размеры наночастиц зависят от температуры и времени отжига. При температурах выше 700°C и длительности отжига более 5 мин наблюдается явление коалесценции, которое приводит к росту частиц и уменьшению их поверхностной плотности. Во время отжига никель диффундирует в нитрид титана и его количество на поверхности падает. Экспериментальные результаты согласуются с моделированием формирования наночастиц в рамках гидродинамической модели. Определены потенциал взаимодействия катализатора с буферным слоем и вязкость расплава, которые показывают, что при плавлении тонкого слоя никеля, порядка единиц нанометров, металл подобен переохлажденной жидкости. Моделирование показало, что при отжиге пары тонкая пленка металла–барьерный слой средний размер наночастицы меньше при меньших потенциалах взаимодействия между веществами пары.

Ключевые слова: атомно-слоевое испарение, барьерный слой, нитрид титана, наночастицы катализатора, гидродинамическая модель, потенциал взаимодействия

DOI: 10.31857/S0002337X23030028, **EDN:** YQKCYZ

ВВЕДЕНИЕ

Применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве функциональных элементов и материалов в нанoeлектронике накладывает ограничение на температуру их синтеза, требуя использования в этом случае относительно низких температур. Для выполнения этого условия синтез проводится по технологии химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD) [1]. Результаты такого синтеза во многом определяются наночастицами катализатора, которые являются центрами зарождения и роста УНТ [2, 3]. Чаще всего в качестве катализатора используют железо, никель, кобальт [4], а также их сплавы или оксиды, но применяются и другие материалы [5]. Свойства УНТ, такие как кристаллическая структура, хиральность, диаметр и скорость роста зависят от катализатора [6, 7]. Поэтому выбор материала катализатора и формирование его нано-

частиц остаются важной задачей кремний-углеродной нанoeлектроники.

Элементы нанoeлектроники с использованием УНТ создаются на кремниевых подложках. Металлы, используемые в качестве катализатора, взаимодействуют с кремнием с образованием силицидов и их каталитические свойства теряются. Поэтому между тонкой пленкой катализатора и подложкой располагается барьерный слой, который изготавливают, как правило, из нитрида металла [8]. При формировании наночастиц катализатора происходит взаимодействие металла катализатора с барьерным слоем. Материал барьерного слоя, состояние его поверхности, режим отжига пленки катализатора на нем могут оказывать влияние на диаметр синтезированных УНТ и их дефектность.

Важным фактором, который оказывает влияние на распределение наночастиц катализатора по размерам, является эффективный потенциал взаи-

модействия между веществом катализатора и барьерным слоем [9, 10]. Величина этого потенциала определяется путем сопоставления экспериментальных распределений наночастиц с расчетами, выполненными в рамках гидродинамической модели. Эта модель описывает разрыв пленки катализатора при плавлении и образование наночастиц, которые при остывании превращаются в наночастицы. Заметим, что температуры формирования наночастиц катализаторов существенно ниже температуры плавления никеля. Применение гидродинамической модели возможно в силу того, что наноразмерные объекты плавятся при существенно более низких температурах, чем монолитные [10]. Моделирование опирается на теорию фазовых переходов смачивания [11–13], в рамках которой образование капель на поверхности подложки из жидкой ультратонкой пленки расплава катализатора описывается уравнением [12, 13]:

$$\eta \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \left(\frac{h^3}{3} \nabla \left[\frac{\partial V}{\partial h} - \sigma \nabla^2 h \right] \right), \quad (1)$$

где $h(x, y)$ — толщина пленки, η — вязкость, $V(h)$ — эффективный потенциал взаимодействия пленки с подложкой (барьерным слоем), σ — поверхностное натяжение жидкой пленки.

Минимум эффективного потенциала характеризует способность пленки превращаться в изолированные наночастицы при плавлении [10].

Методика моделирования заключается в оценке эффективного потенциала взаимодействия пленки катализатора с барьерным слоем и расчете с его помощью основных характеристик наночастиц катализатора. Потенциал взаимодействия $V(h)$ оценивается из приближенного равенства $\frac{1}{\sigma} \frac{\partial V}{\partial h} \approx \nabla^2 h$, которое соответствует стационарному решению уравнения (1). Результаты расчета сравниваются с такими же характеристиками, полученными экспериментально, например: распределение наночастиц по размерам либо кинетика изменения их геометрии. При этом сам потенциал уточняется в процессе сравнения с экспериментальными данными.

Подобные взаимодействия исследовались другими методами, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией [8]. Однако при этом не была обнаружена диффузия материала катализатора в барьерный слой, которая приводит к уменьшению количества катализатора на поверхности. Кроме того, не исследована кинетика формирования наночастиц при изменении длительности отжига

пленки катализатора и не обсуждалось влияние вещества барьерного слоя на размеры наночастиц.

Целью данной работы является изучение влияния величины потенциала взаимодействия вещества катализатора с барьерным слоем, а также температуры и длительности отжига на формирование наночастиц катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были изготовлены экспериментальные образцы с барьерным слоем нитрида металла и слоем катализатора, осажденные на кремниевую подложку. В качестве барьерного слоя использовался слой нитрида титана толщиной 20 нм, полученный методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с активацией в индуктивно-связанной плазме. Процесс АСО проводился при температуре 300°C с применением металлоорганического прекурсора TDMAT ($C_8H_{24}N_4Ti$) и плазмы водорода. Тонкую пленку никеля, являющуюся слоем катализатора, напыляли методом электронно-лучевого испарения при давлении менее 5.0×10^{-5} Па. Толщина слоя катализатора составляла порядка 4 нм. Формирование наночастиц проводили при температурах 600, 700 и 800°C в среде водорода и аргона при давлении 200 Па. Для наблюдения динамики изменения размеров и плотности наночастиц время обработки варьировалось от 0.5 до 30 мин.

Изучение результатов термообработки образцов и формирования наночастиц катализатора на их поверхностях проводилось методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Химический состав полученных структур определялся методом оже-спектроскопии с использованием эталонных образцов материалов для расчета соотношения химических элементов. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с применением метода энергодисперсионного анализа (EDX — Energy Dispersive X-ray spectroscopy) проведен элементный анализ в области контакта барьерного слоя и наночастицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оже-спектры, которые были измерены сразу после синтеза нитрида титана методом АСО, показали, что состав пленки близок к стехиометрическому и распределение атомов по толщине пленки равномерное. Оже-спектры, полученные после напыления пленки катализатора на барьерный слой, показывают, что на поверхности барьерного слоя кроме атомов никеля присутствует только

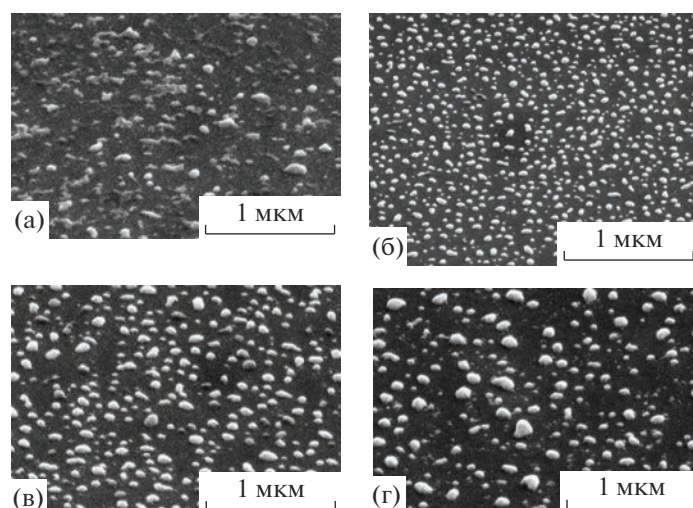


Рис. 1. Наночастицы Ni на поверхности слоя TiN, сформированные термообработкой пленки Ni толщиной 4 нм при температуре 700°C в течение 1 (а), 10 мин (б) и 800°C в течение 1 (в), 10 мин (г).

небольшое количество атомов углерода и кислорода, что вероятно, связано с загрязнениями, в то время как атомы титана или его соединения не наблюдаются. Глубина выхода оже-электронов с энергией около 400 эВ составляет порядка 3–5 нм, следовательно, электроны выходят только из пленки никеля и она является сплошной. В процессе отжига пленка никеля разрывается и появляется сигнал как от частиц Ni, так и от барьерного слоя TiN.

Результаты исследования методом РЭМ показывают, что на формирование наночастиц катализатора оказывают влияние как температура, так и время отжига. Отжиг при 600°C привел к разрыву пленки, но при этом наночастицы с четкими границами не сформировались даже в течение 30 мин. Для образования четко ограненных частиц при 700°C требуется 5 мин, а при 800°C они образуются уже после 1 мин отжига. РЭМ-снимки пленок, отожженных при температурах 700 и 800°C в течение 1 и 10 мин, приведены на рис. 1. При 800°C наночастицы крупнее, чем при 700°C. После 10 мин отжига при температуре 800°C количество частиц уменьшается, а их диаметры увеличиваются.

Наглядно эти процессы показывают диаграммы распределения наночастиц катализатора по размерам (рис. 2). С ростом температуры и времени отжига центры распределения смещаются в область больших диаметров, а количество частиц в максимуме распределения падает. Можно предположить, что укрупнение частиц связано с явлением коалесценции, при котором мелкие частицы сливаются с более крупными [14, 15].

С целью определения формы наночастиц и уточнения распределения никеля на границе раз-

дела Ni/TiN было проведено исследование методом ПЭМ высокого разрешения. На рис. 3а представлено ПЭМ-изображение частицы катализатора на поверхности барьерного слоя, а на рис. 3б показано изображение границы раздела слоев тонкой ламели, вырезанной ионным пучком, с наложенным распределением никеля и титана по глубине структуры Ni/TiN. Экспериментальные результаты приведены после термообработки при температуре 700°C.

Видно, что после термообработки в объеме TiN фиксируется устойчивый сигнал от Ni с максимумом на границе раздела Si/TiN. Это указывает на диффузию никеля в барьерный слой. Электронограммы слоя нитрида титана показали, что диффузия никеля в этот слой приводит к образованию интерметаллических соединений Ni_3Ti и NiTiO_3 .

Суммарная относительная масса никеля, пропорциональная объему никеля на барьерном слое, определялась с помощью распределений частиц, примеры которых показаны на рис. 2. Приблизительный объем частицы вычислялся по занимаемой площади с учетом ее формы (рис. 3а). Общий объем находили суммированием количеств частиц определенного размера (рис. 2). Эта процедура была выполнена для каждой температуры и каждого времени отжига. На рис. 4 представлены результаты этих вычислений для двух температур. Масса никеля падает с течением времени и с ростом температуры термообработки, что свидетельствует в пользу существования диффузии из наночастиц катализатора в барьерный слой, которая представляет собой случай диффузии из ограниченно-

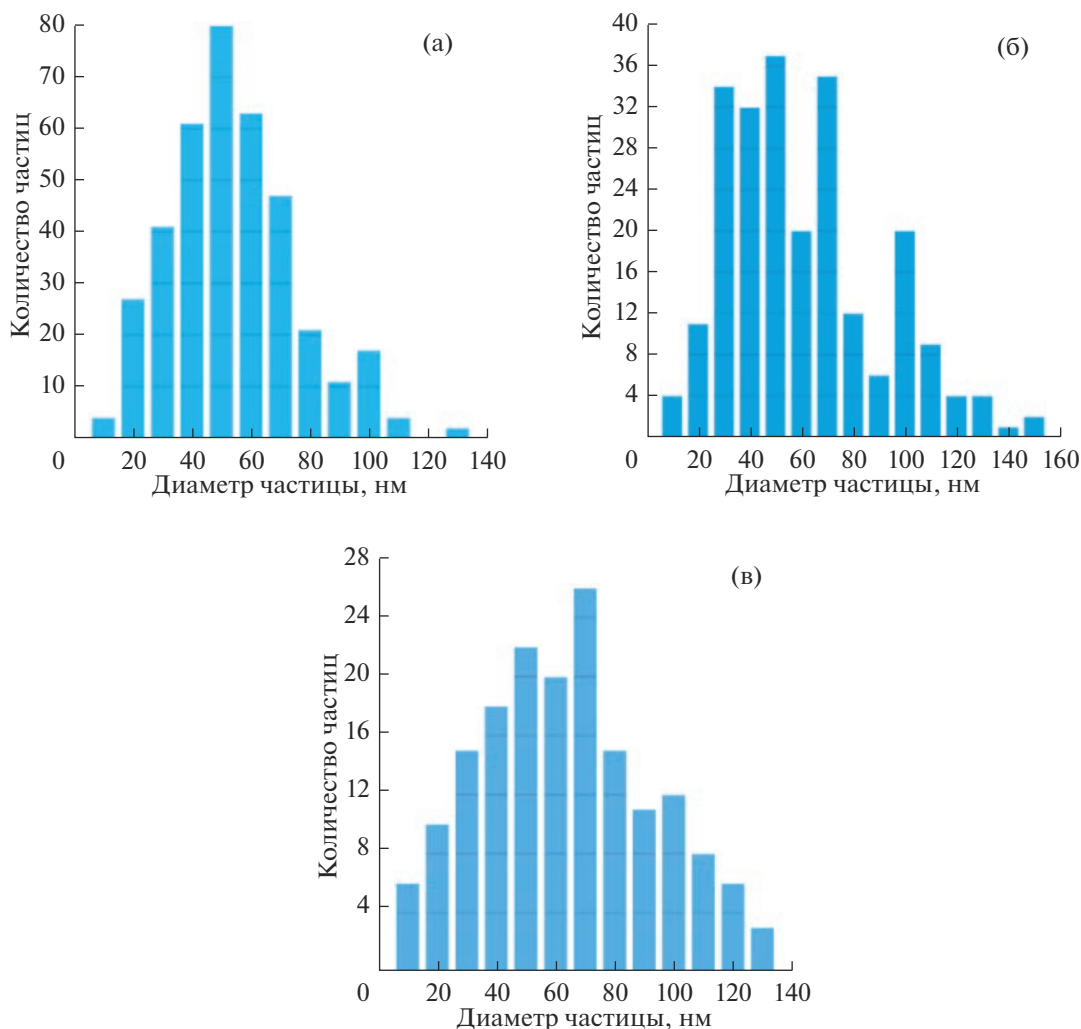


Рис. 2. Распределение наночастиц катализатора по диаметрам после отжига при 700°C, 1 мин (а); 700°C, 10 мин (б); 800°C, 10 мин (в).

го источника. При этом первоначальная масса вещества на поверхности изменяется по закону

$$m(\tau) = \frac{m_0}{\sqrt{\pi D \tau}}, \quad (2)$$

где m_0 — первоначальная масса пленки катализатора, D — коэффициент диффузии никеля в нитрид титана, τ — время термообработки.

Формула (2) позволяет вычислить отношение коэффициентов диффузии при двух температурах термообработки — t_1 и t_2 :

$$\frac{m_1^2(\tau)}{m_2^2(\tau)} = \frac{D_2}{D_1} = \exp\left(\frac{E(t_2 - t_1)}{k t_1 t_2}\right), \quad (3)$$

где E — энергия диффузии катализатора в буферный слой, k — постоянная Больцмана.

Отношение квадрата количества вещества в наночастицах катализатора на поверхности (3)

позволяет оценить энергию активации диффузии никеля в нитрид титана

$$E = k \frac{t_1 t_2}{t_2 - t_1} \ln\left(\frac{m_1^2(\tau)}{m_2^2(\tau)}\right). \quad (4)$$

Усредняя отношение квадратов масс, вычисленное по данным рис. 4, и подставляя его в уравнение (4), получаем значение энергии активации 0.68 эВ. В работе [16] для коэффициента диффузии никеля в аморфном нитриде титана получено выражение $D = 0.56 \exp(-67.3/RT)$ см²/с. В данном выражении энергия активации выражена в ккал/моль, что эквивалентно 0.70 эВ. Эта величина хорошо согласуется с полученным значением энергии диффузии, что подтверждает сделанные выше выводы о наличии диффузии никеля в слой нитрида титана во время формирования наночастиц путем термообработки.

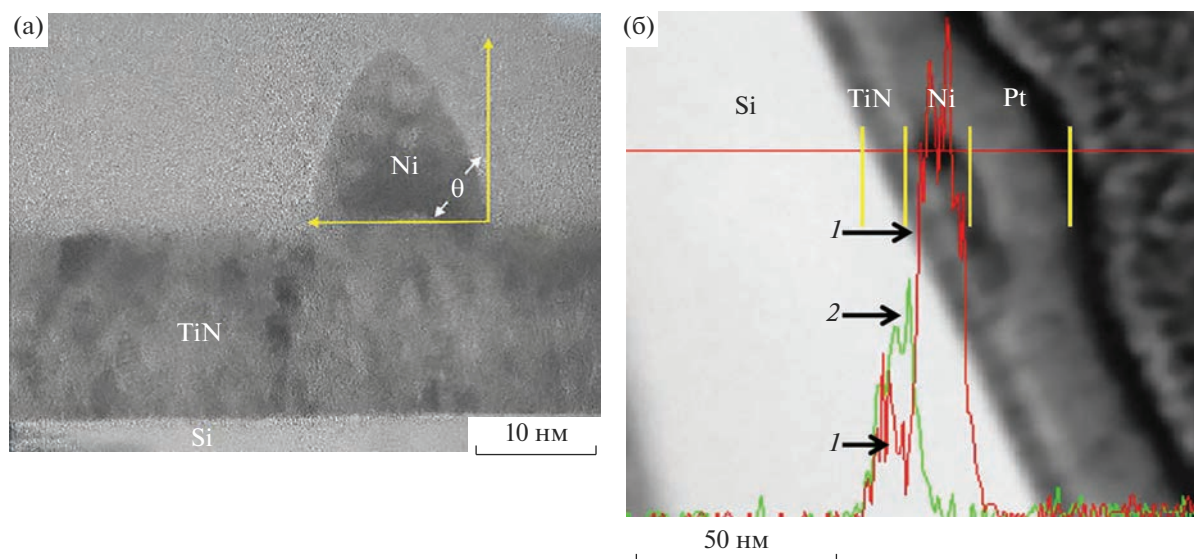


Рис. 3. Изображение наночастицы никеля на барьерном слое нитрида титана (а); распределение титана и никеля в области контакта наночастицы с барьерным слоем после термообработки пленки никеля толщиной 4 нм при температуре 700°C 5 мин: 1 – распределение никеля, 2 – распределение титана (б).

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА

Моделирование процессов формирования наночастиц катализатора и их распределений по размерам позволяет оптимизировать время и температуру термообработки, а также определить характеристики взаимодействия. С использованием полученных экспериментальных данных по формированию частиц никелевого катализатора была установлена приближенная зависимость для потенциала от толщины пленки $V(h)$:

$$V(h)/\sigma = 24.8e^{-0.7h} - 77.1e^{-0.9h} + \frac{27.2}{h^2} \quad ([h] = \text{нм}). \quad (5)$$

Подбор параметров потенциала взаимодействия (5) осуществляется так, чтобы расчетные величины наилучшим образом описывали кинетику изменения геометрических характеристик наночастиц катализатора (рис. 5).

Качественно основные характеристики наночастицы – средний радиус (рис. 5а), высота (рис. 5б), поверхностная плотность (рис. 5в) – согласуются с результатами расчета. Однако гидродинамическая модель не учитывает диффузию никеля в нитрид титана. Поэтому экспериментальные точки, характеризующие размеры частиц, лежат несколько ниже расчетных величин. Причиной этого служит уменьшение массы, а следовательно, размеров частиц в результате диффузии. Когда время отжига превышает 5 мин (300 с), экспериментальные размеры наночастиц значительно превышают расчетные данные, а их плотность становится

меньше расчетной. Как уже упоминалось выше, это связано с явлением коалесценции, которое состоит в поглощении большими частицами маленьких [14, 15]. Моделирование позволяет оценить величину динамической вязкости расплава никеля, которая составляет $\eta \sim 2 \times 10^6$ Па с. Данное значение существенно выше вязкости никеля при температуре плавления $\eta \sim (5-10) \times 10^{-3}$ Па с, но значительно ниже характерного значения $\eta \sim 10^{12}$ Па с, обыч-

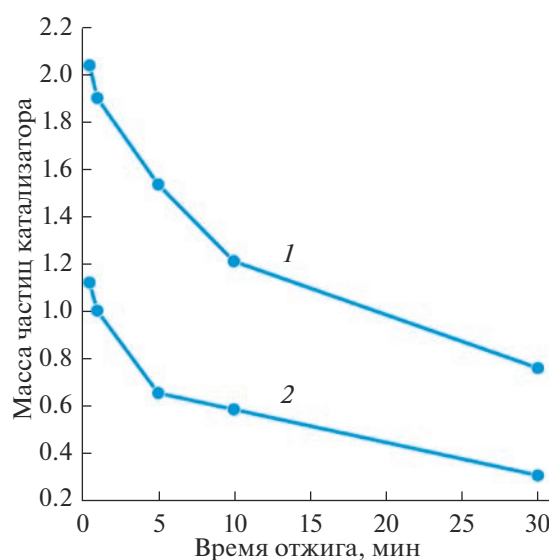


Рис. 4. Изменение суммарной массы наночастиц катализатора за время отжига при 700 (1), 800°C (2).

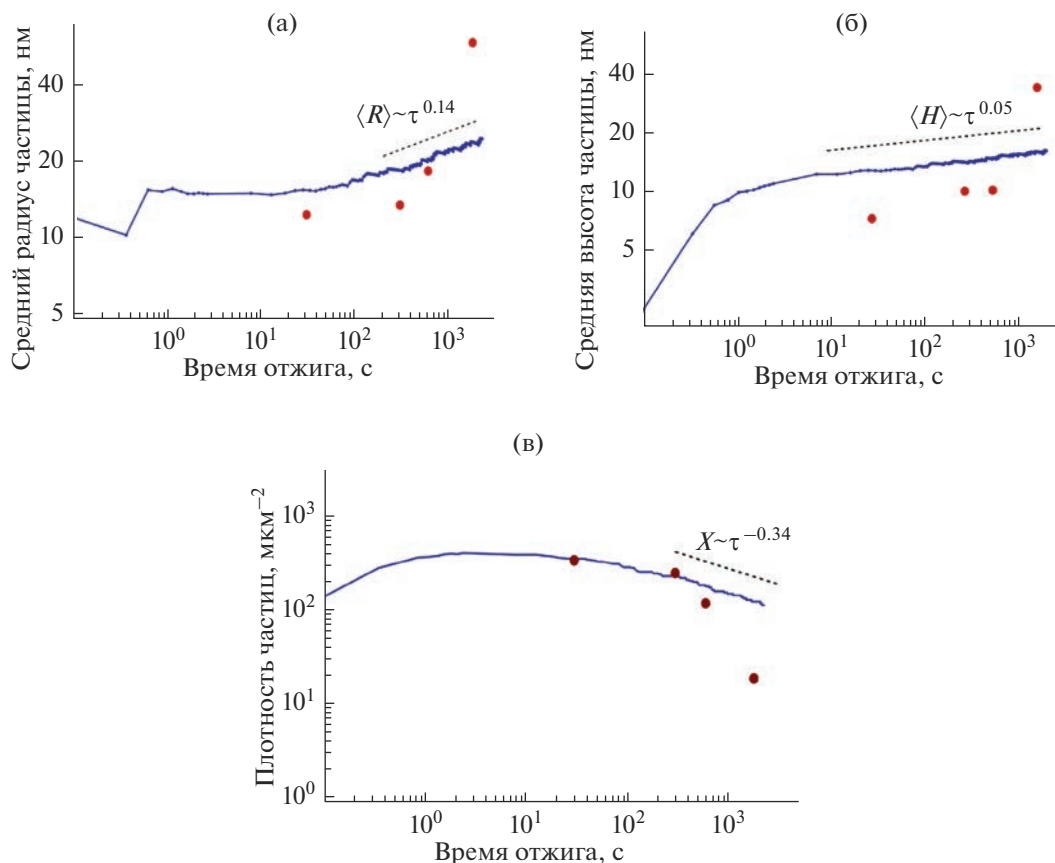


Рис. 5. Сопоставление зависимостей среднего радиуса (а), средней высоты (б) и плотности (в) наночастиц катализатора от времени отжига при температуре 700°C с расчетом по формуле (1): точки — эксперимент, линии — расчет.

но связываемого с переходом из жидкого в твердое стеклообразное состояние. В связи с этим можно предположить, что ультратонкая пленка никеля толщиной 4 нм на поверхности нитрида

титана при температуре 700°C находится в состоянии переохлажденной вязкой жидкости, так же как и пленка толщиной 9 нм на поверхности нитрида ниобия при температуре 880°C [9].

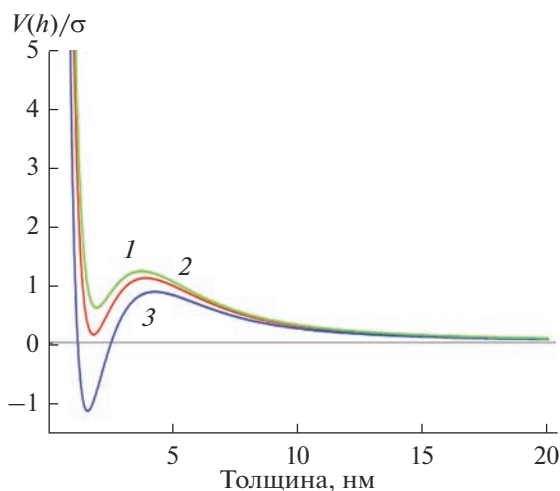


Рис. 6. Модельные потенциалы взаимодействия катализатора с барьерным слоем: 1 — V_1 , 2 — V_2 , 3 — V_3 .

Для того чтобы показать, как потенциал взаимодействия оказывает влияние на размеры наночастиц катализатора, были проведены расчеты еще при трех модельных потенциалах (рис. 6). Используя значения модельных потенциалов взаимодействия, вычислили распределения наночастиц катализаторов по размерам. Расчетные значения величин распределения, а именно значение среднего радиуса и дисперсия, приведены в табл. 1.

Расчет показывает, что с течением времени центр распределения смещается в сторону больших значений при постоянной дисперсии. С теоретической точки зрения размер частицы растет. Чем выше величина эффективного потенциала взаимодействия, тем больше размер наночастицы. Таким образом, с увеличением потенциала взаимодействия растет смачивание расплавом поверхности.

Таблица 1. Расчетные значения среднего радиуса и дисперсии распределений наночастиц катализатора по размерам для трех модельных потенциалов

Потенциал взаимодействия	$A, \text{нм}^2$	$\langle R \rangle, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$	$\langle R \rangle, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$	$\langle R \rangle, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$
		$\tau = 100 \text{ с}$		$\tau = 200 \text{ с}$		$\tau = 300 \text{ с}$	
I/1	28.9	18.6	7.7	20.0	7.8	21.2	7.6
I/2	27.2	12.3	3.9	13.7	3.9	14.3	3.9
I/3	23.1	10.6	3.3	12.0	3.4	12.8	3.5

Примечание. A — числитель последнего слагаемого в формуле (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс формирования наночастиц из тонкой пленки никеля толщиной 4 нм на барьерном слое нитрида титана, синтезированном методом АСО. Анализ состава пленки методом Оже показал, что он близок к стехиометрическому TiN и постоянен по толщине пленки. Показано, что геометрические размеры наночастиц металла катализатора, которые образуются при плавлении его тонкой пленки на поверхности нитрида титана, определяются рядом факторов, в т.ч. температурой и временем отжига пленки. В процессе отжига никель диффундирует в нитрид титана, в результате чего его количество на поверхности падает. Диффузия происходит с экспериментально определенной энергией активации 0.68 эВ, что согласуется с результатами работы [16]. Проникая в нитрид титана, никель частично остается в свободном состоянии, а частично образует интерметаллические соединения Ni_3Ti и NiTiO_3 . При увеличении времени термообработки свыше 5 мин наблюдается явление коалесценции, которое увеличивает размеры частиц и уменьшает их поверхностную плотность, что нежелательно для синтеза нанотрубок. Поэтому время отжига следует ограничивать.

Эффективный потенциал взаимодействия пары никель—нитрид титана и вязкость расплава никеля при температуре отжига находились путем подгонки параметров численного расчета до лучшего согласия расчетных и экспериментальных результатов по кинетике изменения размеров наночастиц при отжиге. Величина вязкости соответствует перемещенному расплаву никеля. Моделирование также показало, что увеличение потенциала взаимодействия вещества катализатора с барьерным слоем приводит к росту размеров наночастиц и, следовательно, диаметра синтезированных нанотрубок. Поэтому на размеры наночастиц оказывают влияние не только материал и толщина пленки катализатора [6, 7], но и взаимодействие металла с барьерным слоем на подложке.

Средний размер наночастиц зависит от потенциала взаимодействия между металлом и веще-

ством барьерного слоя, температуры и длительности отжига, возможности возникновения явления коалесценции, существования диффузии металла в барьерный слой. Все эти факторы надо учитывать для получения частиц катализатора оптимальных размеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 0004-2022-0004 с использованием Уникальной научной установки кремний-углеродной технологии гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят К.И. Литвинову за помощь в подготовке образцов, Е.П. Кириленко за проведение исследований методом оже-спектроскопии, Л.С. Волкову, М.В. Полякова за помощь в РЭМ- и ПЭМ-исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрелец, 2011. 480 с.
2. Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S. Fluidized Bed Synthesis of Carbon Nanotubes — A Review // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. № 3. P. 841–869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.038>
3. Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 6. P. 3739–3758. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>
4. Ago H., Komatsu T., Ohshima S., Kuriki Y., Yumura M. Dispersion of Metal Nanoparticles for Aligned Carbon Nanotube Arrays // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 1. P. 79–81. <https://doi.org/10.1063/1.126883>
5. Melechko A.V., Merkulov V.I., McKnight T.E., Guilford M.A., Klein K.L., Lowndes D.H., Simpson M.L. Vertically Aligned Carbon Nanofibers and Related Structures: Controlled Synthesis and Directed Assembly // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 4. P. 41301. <https://doi.org/10.1063/1.1857591>

6. *Lee C.J., Park J., Yu J.A.* Catalyst Effect on Carbon Nanotubes Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 360. № 3–4. P. 250–255.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00831-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00831-X)
7. *Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T.* Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. № 12. P. 1008–1017.
<https://doi.org/10.1021/ar010151m>
8. *Bulyarskiy S.V., Zenova E.V., Lakalin A.V., Molodenskii M.S., Pavlov A.A., Tagachenkov A.M., Terent'ev A.V.* Influence of a Buffer Layer on the Formation of a Thin-Film Nickel Catalyst for Carbon Nanotube Synthesis // *Tech. Phys.* 2018. V. 63. № 12. P. 1834–1839.
<https://doi.org/10.1134/S1063784218120253>
9. *L'vov P.E., Bulyarskiy S.V., Gusarov G.G., Molodenskiy M.S., Pavlov A.A., Ryazanov R.M., Dudin A.A., Syetukhin V.V.* Kinetics of Nickel Particle Formation on Silicon Substrate with a Buffer Layer of Niobium Nitride // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2020. V. 32. № 24. P. 245001.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7870>
10. *Львов П.Е., Светухин В.В., Булярский С.В., Павлов А.А.* Моделирование смачивающих фазовых переходов в тонких пленках // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 10. С. 1916–1925.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.10.48270.465>
11. *Peng Y., Wang Z., Alsayed A.M., Yodh A.G., Han Y.* Publisher's Note: Melting of Colloidal Crystal Films // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. № 21. P. 205703.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.219901>
12. *Thiele U.* Recent Advances in and Future Challenges for Mesoscopic Hydrodynamic Modelling of Complex Wetting // *Colloids Surf., A*. 2018. V. 553. P. 487–495.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.049>
13. *Shchekin A.K., Lebedeva T.S., Suh D.* The Overlapping Surface Layers and the Disjoining Pressure in a Small Droplet // *Colloids Surf., A*. 2019. V. 574. P. 78–85.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.071>
14. *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* Kinetics of First-Order Phase Transitions in the Asymptotic Stage // *J. Exp. Theor. Phys.* 1998. V. 86. № 6. P. 1201–1208.
<https://doi.org/10.1134/1.558591>
15. *Slezov V.V., Schmelzer J.* Kinetics of Formation and Growth of a New Phase with a Definite Stoichiometric Composition // *J. Phys. Chem. Solids*. 1994. V. 55. № 3. P. 243–251.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90139-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90139-2)
16. *Nowak W.B., Keukelaar R., Wang W., Nyaiesh A.R.* Diffusion of Nickel Through Titanium Nitride Films // *J. Vac. Sci. Technol., A*. 1985. V. 3. № 6. P. 2242–2245.
<https://doi.org/10.1116/1.572900>

УДК 546.831

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Zr–Nb

© 2023 г. И. А. Ковалев¹*, Г. П. Кочанов¹, В. Ю. Зуфман¹, Л. О. Львов¹, С. В. Шевцов¹,
К. Ю. Демин¹, А. И. Ситников¹, А. В. Шокодько¹, С. С. Стрельникова¹,
А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

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

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Определены кинетические закономерности образования нитридов сплавов Zr–Nb (содержание Nb 0.1, 2.5 и 5 мас. %) при температуре 1900°C. Процесс азотирования характеризуется двухстадийностью, где обе стадии описываются экспоненциальным законом. Скорость химической реакции на второй стадии значительно меньше, чем на первой. Охарактеризован состав формирующихся гетероструктур $Zr_{1-x}Nb_xN$ – ZrN_{1-n}/β -твердый раствор циркония в ниобии– $Zr_{1-x}Nb_xN$, установлена последовательность нитридации компонентов исходного сплава. На первой стадии процесса происходят образование α -твердого раствора азота в Zr и его переход в нестехиометрический нитрид. Кинетическая зависимость на второй стадии описывает нитридизацию фазы β -Nb, образовавшейся при распаде твердого раствора Zr(Nb). Показано, что продолжительность второй стадии процесса определяется количеством ниобия в исходном твердом растворе. Экспериментально подтверждена возможность создания однофазной керамики с активными добавками нитридизацией сплавов Zr–M в одностадийном процессе с сохранением исходной формы металлической заготовки.

Ключевые слова: нитрид циркония, керамика, твердый раствор Zr(Nb), нитридизация, кинетические законы, окислительное конструирование

DOI: 10.31857/S0002337X23030089, EDN: YSIIVM

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе твердого раствора ниобия в цирконии и керамика на основе их нитридов находят широкое применение в качестве конструкционных материалов в аэрокосмической промышленности, машиностроении, атомной энергетике и медицине [1–4]. Керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана может выполнять функцию матрицы, в состав которой вводят добавки в виде фаз, снижающих или повышающих пористость, замедляющих рост зерен, повышающих трещиностойкость и прочность на изгиб [4–7]. В качестве добавок используют порошки металлов, смеси с непроводящими включениями [8, 9], нитриды урана и трансуранидов [1–4, 9–11]. Введение дополнительных компонентов в исходную шихту осложняет и без того непростой процесс компактирования нитридов [12, 13]. Ранее авторами был реализован подход, позволяющий синтезировать керамику заданной формы в процессе полной нитридизации металлических заготовок [14–16]. Так, прямой нитридизацией металлов подгруппы тита-

на синтезирована однокомпонентная нитридная керамика и композитные гетероструктуры на основе нитридов с разным содержанием азота [17]. В работе [18] описан процесс нитридизации сплавов Zr–Nb с содержанием Nb от 0.1 до 5 мас. %.

В доступной литературе процессы, протекающие при высокотемпературной нитридизации сплавов на основе циркония, практически не описаны, поэтому исследование кинетики процесса и закономерностей формирования субструктуры представляет значительный научный интерес.

Цель работы – исследование кинетики нитридизации и структурных превращений в процессе образования компактных нитридов сплавов Zr(Nb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были взяты металлические сплавы Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0% Nb)¹ в виде лент длиной 60 и сечением 3.0×0.3 мм, ко-

¹ Здесь и далее мас. %.

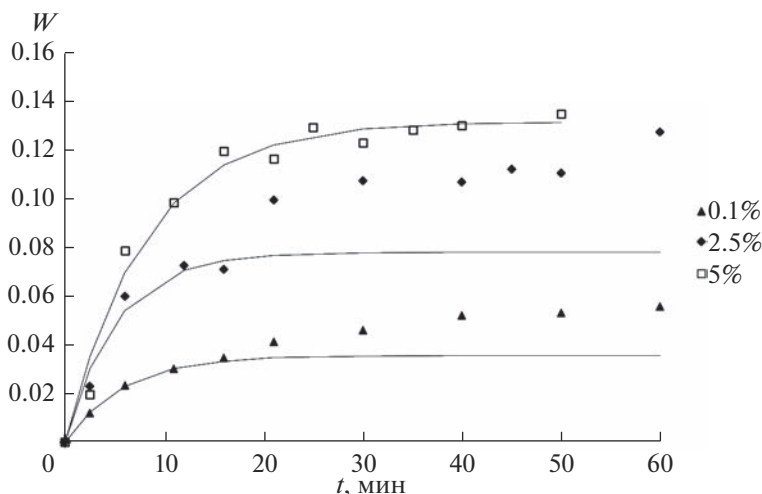


Рис. 1. Кинетика насыщения азотом сплавов Zr–Nb, содержащих 0.1, 2.5, 5.0% Nb, при температуре нитридации 1900°C.

торые резистивно нагревали в атмосфере азота особой чистоты марки “6.0” (ГОСТ 10157-79) до температуры 1900°C, расположенной вблизи температуры перитектической реакции [19]. Выбор температурно-временных режимов обусловлен особенностями протекания нитридации сплавов ниобия [20]. Фольгу перечисленных составов изготавливали прокаткой слитков [18]. Температуру реакции контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (Германия) (погрешность 0.1% в рассматриваемом диапазоне температур).

Кинетику насыщения сплавов азотом экспериментально определяли по приросту массы образца за время от 3 до 60 мин. Погрешность измерения массы составляла ± 0.0001 г. В процессе нагрева оценивали изменение электросопротивления образца.

Фазовый состав приповерхностного слоя (глубиной ~7 мкм) и порошковых проб образцов определяли на вертикальном рентгеновском θ –2 θ -дифрактометре XRD–6000, Shimadzu, а также на θ – θ -дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Брэгга–Брентанно. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом ($\text{CuK}\alpha$). Приборы откалиброваны по стандартному образцу NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов на оси 2 θ относительно эталона не превышала 0.005°. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [21]. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к $\theta = 90^\circ$ функцией Нельсона–Райли и аппроксимации их прямой по МНК; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 5×10^{-5} нм.

Морфологию поверхности поперечных сколов и шлифов исследовали на растровом электрон-

ном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss и на оптическом инвертированном микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 3 в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрастах. Для оценки состава фаз, обнаруженных в образцах, был использован электронный микроанализатор JEOL JXA-iSP100, оснащенный детекторами вторичных и обратно-рассеянных электронов для наблюдения внешнего вида образцов, а также энерго-дисперсионным детектором характеристического рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с образцом. Исследования проводились в режиме “точечный анализ” и “картирование”, т.е. построение карты распределения концентраций элементов по поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические зависимости доли поглощенного азота W (отношение приведса образца к исходному весу) от времени. Ошибка измерений не превышает 5%.

Анализ кинетических закономерностей показал, что процесс насыщения сплава азотом протекает в две стадии: первая и вторая стадии реакции описываются экспоненциальным законом

$$W = W_0 [1 - \exp(-kT)],$$

где W_0 — предэкспоненциальный множитель, k — константа скорости (мин^{-1}).

При достижении величины предельного прироста W_0 начинается вторая стадия, также аппроксимируемая экспоненциальной зависимостью, на которой химическая реакция значительно замедляется. На начальной стадии азотирования в структуре MN_x $x = 0.23$ для 0.1% Nb, при 2.5%

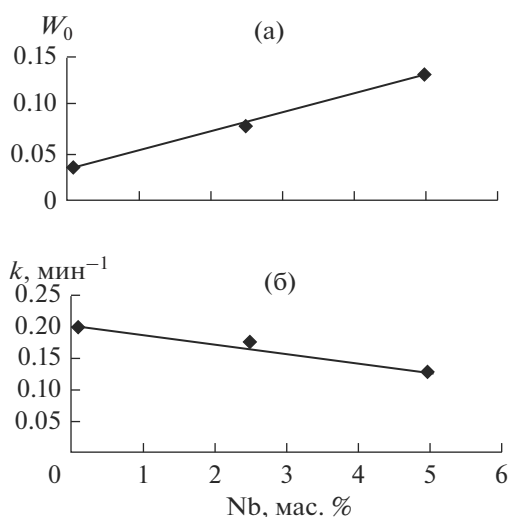


Рис. 2. Зависимости предэкспоненциального множителя (а) и константы скорости реакции (б) от содержания ниобия в сплаве.

$x = 0.5$, при 5 мас. % $x = 0.85$. Для сплава, содержащего 5% ниобия, основное количество азота реагирует на первой стадии и второй участок кинетической кривой слабо выражен. Предэкспоненциальный множитель и константа скорости линейно зависят от содержания ниобия в сплаве (рис. 2). Увеличение содержания ниобия в исходном сплаве ускоряет процесс нитридации.

На рис. 3 представлена зависимость электрического сопротивления образцов от времени синтеза. В процессе достижения заданной температуры и при выходе на режим сопротивление образцов с содержанием 2.5 и 5% Nb увеличивается до максимальных значений; с увеличением доли поглощенного азота следует плавное снижение. Для сплава с 0.1% Nb максимум не выражен и сопротивление выходит на плато. Электрическое сопротивление сплавов снижается с увеличением содержания ниобия (рис. 3), что связано с увеличением дефектности и, соответственно, большим вкладом в проводимость ионной составляющей [22].

Ниобий искажает решетку циркония и образует дефекты, облегчая диффузию азота, что приводит к увеличению количества поглощенного азота в единицу времени. После того как металлы, входящие в состав сплава, прореагировали с азотом во всем объеме, начинается вторая стадия процесса, на которой происходит азотирование нестехиометрических нитридов. При образовании нитридов с дефицитом по азоту происходит изменение соотношения коэффициентов диффузии (объемного и зернограничного) [22], что приводит к изменению параметров кинетической кривой и снижению скорости процесса.

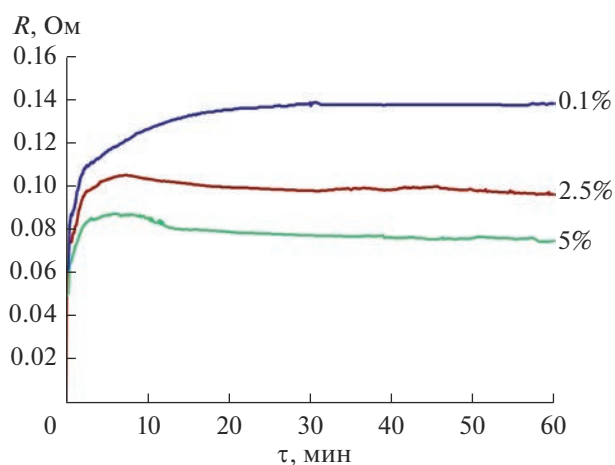


Рис. 3. Зависимости сопротивления от времени синтеза для сплавов с разным содержанием ниобия.

Ранее авторами было установлено, что в исследуемом температурном интервале в течение 60 мин поглощение азота чистым цирконием протекает в две стадии: первая стадия аппроксимируется экспоненциальной зависимостью, вторая — линейной [23]. Для установления природы двухстадийности нитридации сплавов Zr—Nb исследовали фазовый состав образцов с разным временем азотирования. Из анализа рентгеновских дифрактограмм исходных сплавов Zr—Nb с содержанием Nb от 0.1 до 5% следует, что при содержании Nb $\leq 2.5\%$ сплавы однофазные и представляют собой α -твердый раствор Zr(Nb) (ГПУ, пр. гр. $P/63mmc$ (194), а при содержании Nb $\geq 5.0\%$ сплавы двухфазные, являются смесью α - и β -твердых растворов (ОЦК, пр. гр. $Im\bar{3}m$ (229)) [3, 24], причем с увеличением содержания ниобия доля β -фазы увеличивается [18].

На рис. 4 представлены дифрактограммы приповерхностного слоя и объема образца. Из анализа дифрактограмм следует, что при $\tau = 3.5$ мин при 1900°C приповерхностный слой состоит из фазы стехиометрического нитрида (рис. 4, дифрактограмма 1), а образующаяся композитная гетероструктура в объеме образца — из нитрида циркония разной стехиометрии и металлического остатка, содержащего две фазы (рис. 4, дифрактограмма 2): основной фазы α -твердого раствора азота в цирконии [24, 25] и следов не вступившего в реакцию с азотом β -твердого раствора ниобия в цирконии.

По прошествии 6 мин в объеме образца фиксируются только фазы нитридов циркония и твердого раствора азота в цирконии (рис. 4, дифрактограмма 3).

Сопоставление дифрактограмм нитридов сплавов Zr(Nb) с содержанием 2.5% Nb (рис. 5) с кинетическими кривыми (рис. 3) показывает, что при содержании Nb $\geq 2.5\%$ процесс нитридации протекает в две стадии: первая стадия — экспоненциальная, вторая — линейная.

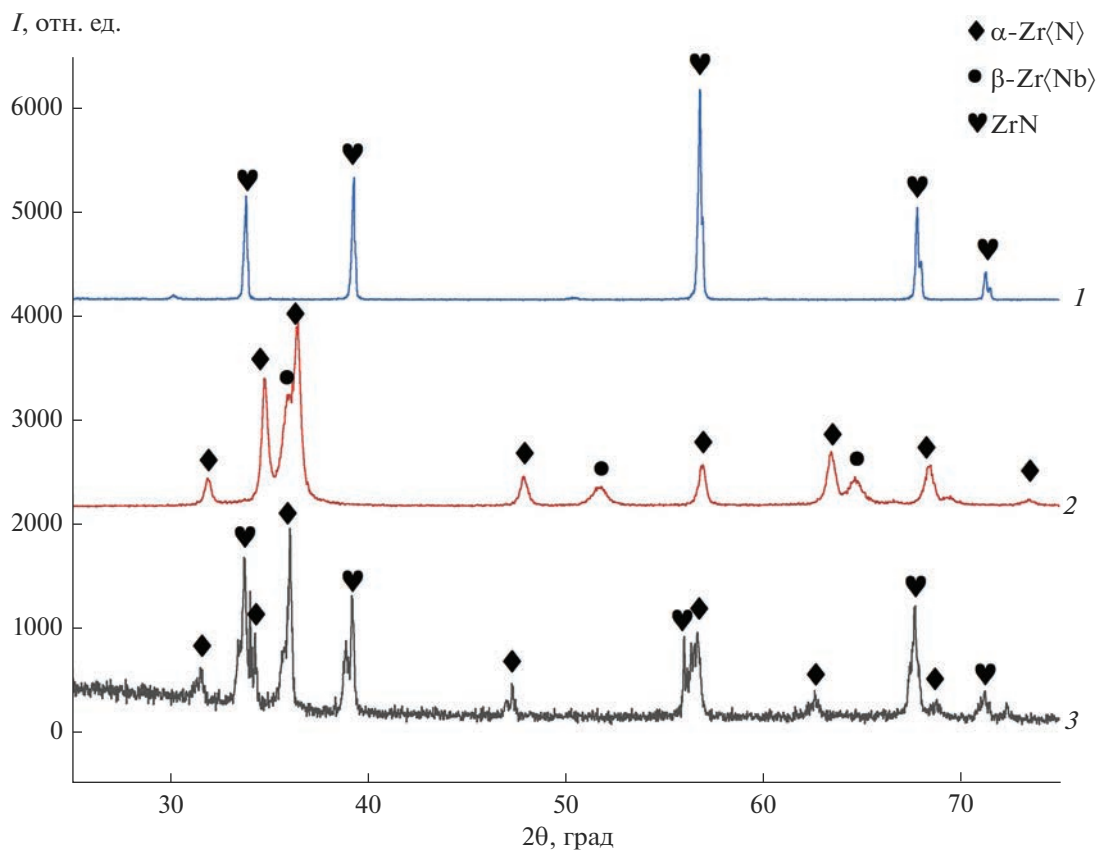


Рис. 4. Дифрактограммы сплава Zr–Nb с содержанием 5% Nb в начале процесса нитридации: 1 – приповерхностный слой образца, 2 – металлический остаток образца при $\tau = 3.5$ мин, 3 – порошковая проба образца при $\tau = 6$ мин.

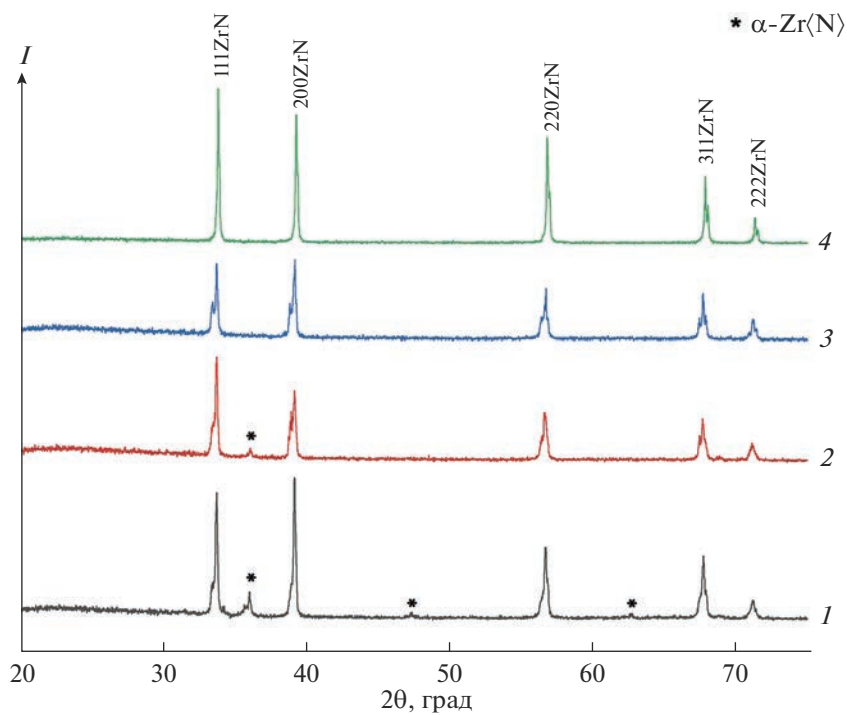


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в результате нитридации сплава Zr–Nb с содержанием 2.5% Nb при 1900°C в течение 11 (1), 21 (2), 45 (3), 180 мин (4) [26].

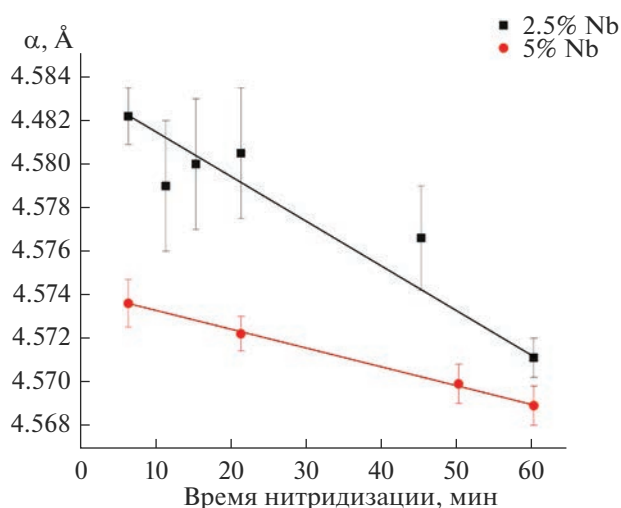


Рис. 6. Изменение параметра a кристаллической решетки ZrN в нитридах сплавов Zr–Nb (2.5 и 5.0 мас. % Nb) в процессе синтеза при 1900°C в течение 60 мин.

тической кривой (рис. 1) подтверждает, что изменение кинетического закона происходит в момент полной конверсии твердого раствора α -Zr(Nb) в нестехиометрический нитрид.

На рис. 6 представлено изменение параметра кристаллической решетки ZrN в процессе синтеза.

На рис. 7 приведены микрофотографии поверхности поперечных сколов нитридов сплавов Zr–Nb (2.5% Nb) с разным временем азотирования.

Толщина образца незначительно увеличивается от 300 до 322 мкм для 2.5% Nb и от 300 до 331 мкм

для 5% Nb. На первом участке кинетической кривой образуются градиентные слоистые структуры с уменьшением концентрации азота к центру образца. При $\tau = 3.5$ мин в образце (Zr–2.5% Nb) N_x морфологически четко определяются два нитридных слоя разной толщины, соответствующих стехиометрическому и нестехиометрическому нитридам, и слой твердого раствора азота в сплаве. При $\tau = 6$ мин толщина слоя стехиометрического нитрида увеличивается до 65 мкм, а нестехиометрического — до 53 мкм. При $\tau = 21$ мин толщина внешнего слоя достигает 134 мкм, а внутренний слой (до 24 мкм) представляет собой α -твердый раствор азота в сплаве и сохраняется в объеме нестехиометрического нитрида в виде включений до окончания нитридации (рис. 7г).

Для образца (Zr–0.1% Nb) N_x поверхность представлена поликристаллическим нитридным слоем толщиной до 10 мкм с размерами кристаллитов 5–10 мкм (рис. 8а). В приповерхностной зоне размер пор — до 100 нм, на внутренней границе — 1–3 мкм. Основной слой стехиометрического нитрида имеет размер зерен в десятки микрон и не содержит пор. Центральная часть образца однородна и представлена поликристаллической фазой твердого раствора азота в сплаве.

Повышение концентрации ниобия до 2.5% приводит к формированию на поверхности слоя нитрида толщиной до 60 мкм с множеством пор и размером зерен 1–5 мкм. Зерна на внутренней границе слоя имеют размер в десятки микрон с редкими межзеренными порами. Размер зерен в центральной части образца составляет ~100 мкм,

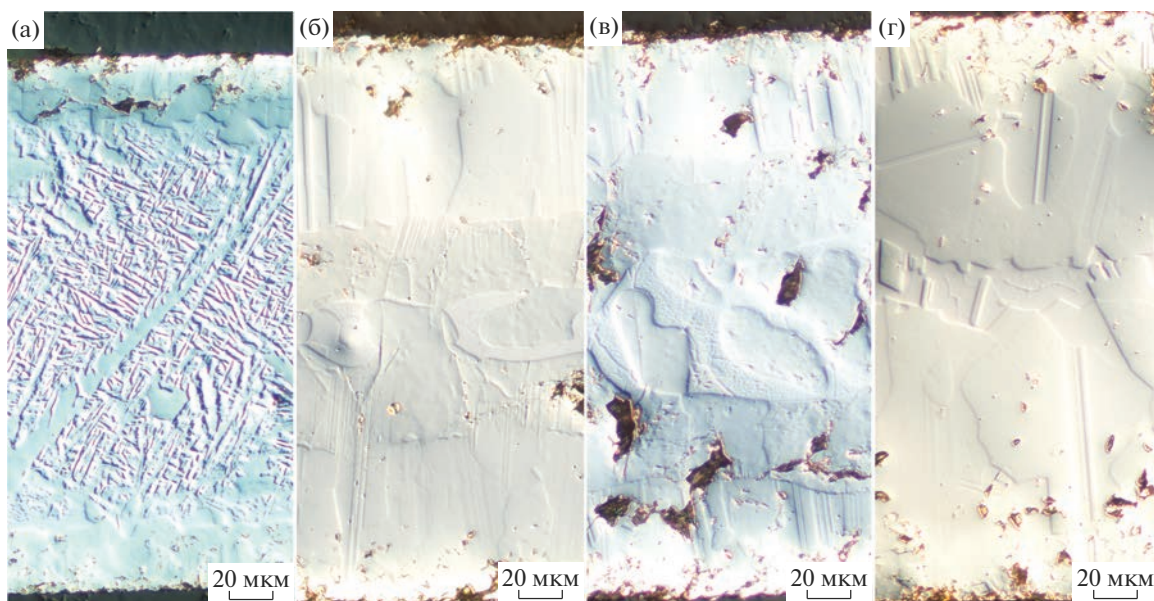


Рис. 7. Морфология поверхности поперечных шлифов образца, полученного в результате нитридации сплава Zr–Nb, содержащего 2.5 мас. % Nb, при 1900°C в течение 3.5 (а), 6 (б), 16 (в) и 21 мин (г).

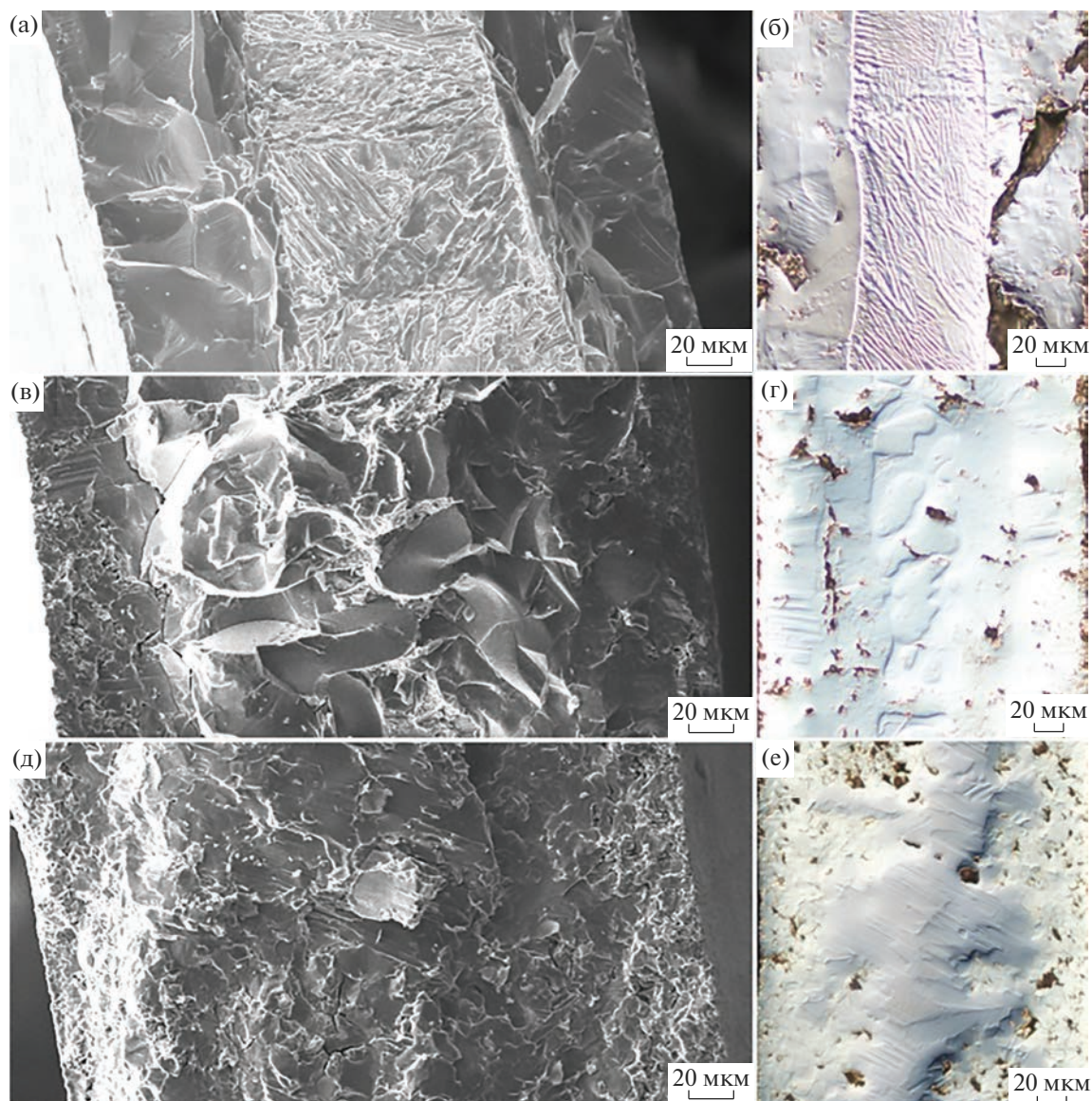


Рис. 8. Морфология поверхности поперечных сколов (а, в, д) и шлифов (б, г, е) образцов нитридов Zr–Nb с содержанием 0.1 (а, б), 2.5 (в, г), 5% Nb (д, е) (1900°C, 6 мин).

Таблица 1. Результаты локального элементного анализа поверхности поперечного шлифа образца, содержащего 5% Nb, после нитридации при 1900°C в течение 6 и 21 мин (см. рис. 9)

Время нитридации, мин	Элемент	C, ат. %			
		спектр 1	спектр 2	спектр 3	спектр 4
6	N	3.02	43.98	50.98	52.28
	Zr	72.45	54.06	47.89	46.90
	Nb	24.53	1.06	1.13	0.82
21	N	0.51	49.70	52.30	52.37
	Zr	11.14	49.06	46.25	46.51
	Nb	88.35	1.24	1.45	1.13

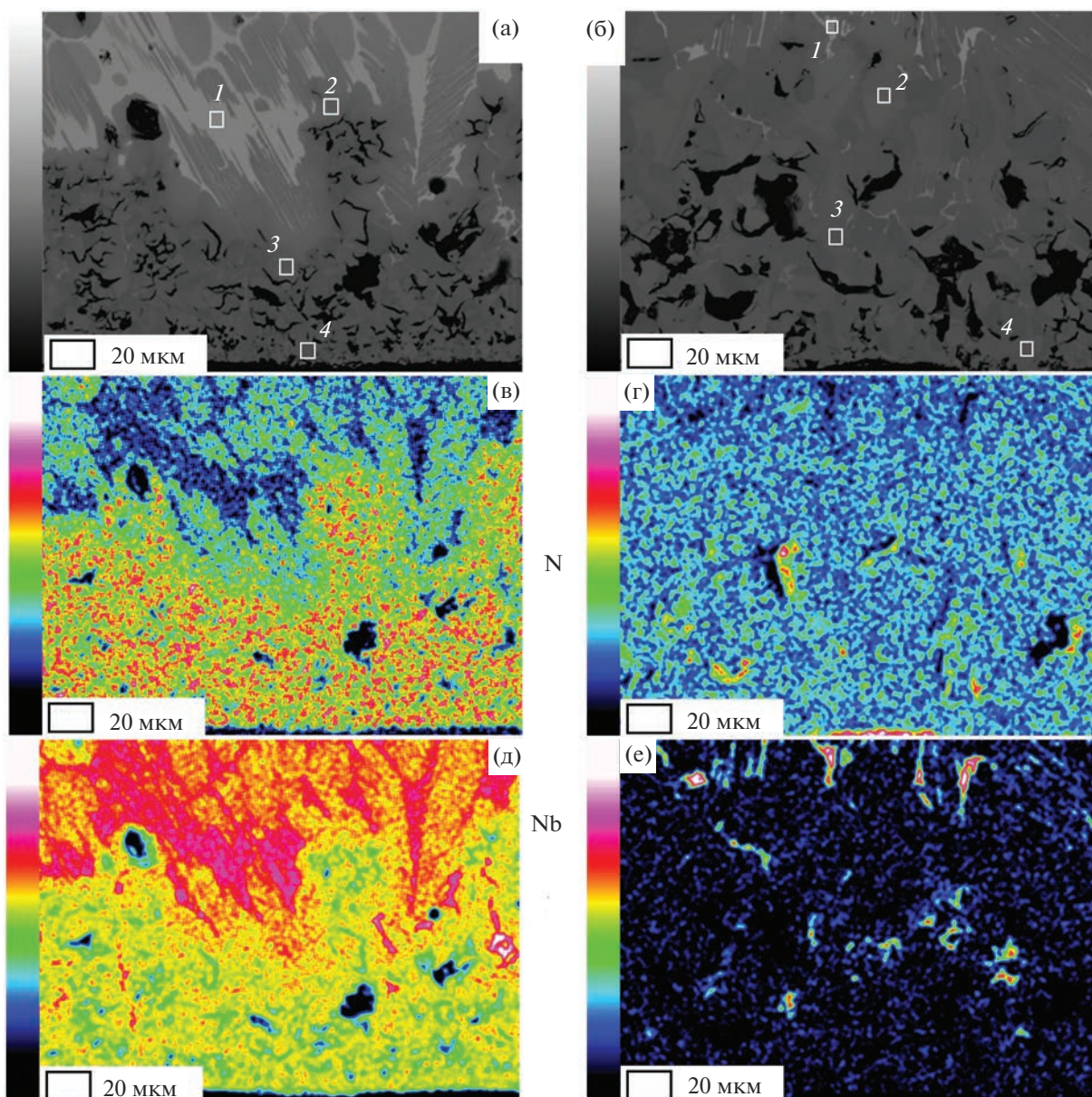


Рис. 9. Элементное картирование поверхности поперечного шлифа образца, содержащего 5% Nb, после нитридации при 1900°C в течение 6 (а, в, д) и 21 мин (б, г, е).

наблюдаются включения металлической фазы между кристаллитами (рис. 8в, 8г).

Морфология поверхности скола приповерхностного слоя нитрида твердого раствора Zr–5% Nb близка к морфологии Zr–2.5% Nb, мелкокристаллическая керамическая фаза занимает больший объем образца. Металлическая фаза не фиксируется (рис. 8д, 8е).

Сопоставление РЭМ-изображений поверхности поперечных сколов нитридов сплавов Zr–Nb разного состава подтверждает вывод о зависимости скорости нитридации от содержания ниобия. При 1900°C для образца Zr–2.5% Nb лимитирующей стадией является нитридизация имею-

щего высокую температуру плавления α -твердого раствора азота в цирконии, процесс азотирования которого протекает по диффузионному механизму. Для образца Zr–5% Nb, в соответствии с диаграммой состояния Zr–Nb [24], процесс нитридации идет через образование жидкой фазы с множественным зарождением нитридной фазы (рис. 8), что приводит к ускорению образования нитрида сплава Zr–Nb и сокращению второй стадии процесса.

На рис. 9 представлено элементное картирование поверхности поперечного шлифа образца после нитридации сплава Zr–Nb, содержащего 5% Nb, при 1900°C в течение 6 и 21 мин. На границе с нит-

ридом циркония видно увеличение концентрации металлического ниобия. Сепарация фазы металлического ниобия происходит вследствие его низкой растворимости в нитриде циркония (~1 ат. %). Это приводит к появлению в формирующемся нитриде включений с содержанием Nb до 88 ат. %. Нитридизация выделившегося β -ниобия происходит на второй стадии процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены кинетические закономерности взаимодействия твердых растворов Zr–Nb с азотом. Процесс характеризуется двухстадийностью. В отличие от нитридации чистых металлов обе стадии реакции описываются экспоненциальным законом. На первой стадии происходит образование нитридов циркония на поверхности и α -твердого раствора азота в цирконии в объеме образца. Вторая стадия процесса начинается после конверсии α -твердого раствора азота в Zr и включения в химическую реакцию фазы β -Nb, образовавшейся при распаде твердого раствора Zr(Nb), причем скорость химической реакции азотирования на второй стадии процесса значительно меньше, чем на первой.

Обнаружено, что продолжительность второй стадии процесса уменьшается с увеличением содержания ниобия в исходном сплаве. Для сплавов с высоким содержанием ниобия нитридизация проходит на первой стадии, второй участок кинетической кривой практически не выражен. Это объясняется образованием на первой стадии нестехиометрического нитрида ZrN_x с повышенным содержанием азота. Например, для сплава Zr–5% Nb содержание азота $x = 0.85$, что близко к стехиометрии. Быстрое формирование стехиометрического нитрида приводит к увеличению скорости нитридации α -твердого раствора азота в Zr и частичной нитридации распределенного в объеме нитрида циркония β -ниобия уже на первой стадии. Вторая часть кинетической кривой описывает нитридизацию образовавшихся после распада внутреннего слоя твердого раствора включений β -ниобия с низким содержанием циркония. При большем содержании ниобия в исходном сплаве вторая стадия не выражена и процесс нитридации аппроксимируется одностадийным кинетическим законом.

Образующийся нитрид ниобия полностью растворяется в нитриде циркония, при этом уменьшается параметр кристаллической решетки. Нитридизацию сплавов Zr–М заданного состава можно использовать для одностадийного создания керамики, содержащей необходимые активные добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононов А.Г., Кукареко В.А., Белый А.В., Шаркеев Ю.П. Ионно-модифицированные субмикроструктурные титановые и циркониевые сплавы для медицины и техники // *Механика машин, механизмов и материалов*. 2013. Т. 1. № 22. С. 47–53.
2. Zhao Y., Lib H., Huang Yu. The Structure, Mechanical, Electronic and Thermodynamic Properties of bcc Zr–Nb Alloy: A First Principles Study // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 862. P. 158029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158029>
3. Daniel C.S., Honnibal P.D., Bradley L., Preuss M., Fonseca J.Q. Texture Development during Rolling of $\alpha + \beta$ Dual-Phase ZrNb Alloys // *Zirconium in the Nuclear Industry: 18th Int. Symp. STP 1597*. 2018. <https://doi.org/10.1520/STP159720160070>
4. Соколенко В.И., Мац А.В., Мац В.А. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. Т. 23. № 2. С. 96–102.
5. Liua Ya., Yanga Yu., Donga D., Wang J., Zhou L. Improving Wear Resistance of Zr-2.5Nb Alloy by Formation of Microtextured Nitride Layer Produced Via Laser Surface Texturing/Plasma Nitriding Technology // *Surf. Interfaces*. 2020. V. 20. P. 100638. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100638>
6. Chernyavskii A.S. Synthesis of Ceramics Based on Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitrides // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1303–1327. <https://doi.org/10.1134/S0020168519130016>
7. Graziani T., Bellosi A. Densification and Characteristics of TiN Ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1995. V. 14. № 15. P. 1078–1081. <https://doi.org/10.1007/BF00258170>
8. Bashlykov S.S., Demenyuk V.D., Grigor'ev E.G., Olevskii E.A., Yurlova M.S. Electropulse Consolidation of UN Powder // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2014. V. 5. № 3. P. 278–283. <https://doi.org/10.1134/S2075113314030034>
9. Деменюк В.Д., Юрлова М.С., Лебедева Л.Ю., Григорьев Е.Г., Олевский Е.А. Методы электроимпульсной консолидации: альтернатива спарк-плазменному спеканию (обзор литературы) // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2013. Т. 4. № 3. С. 195–239. <https://doi.org/10.1134/S2079562913030019>
10. Смирнова Д.Е., Стариков С.В., Гордеев И.С. Исследование фазовых переходов и механизмов деформации в цирконии и сплавах цирконий-ниобий: Атомистическое моделирование. Сб. материалов VII Междунар. конф. “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов” (7–10 ноября 2017 г.) М.: ИМЕТ РАН, 2017. 951 с.
11. Белый А.В., Кононов А.Г., Кукареко В.А. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурнофазовое

- состояние и триботехнические характеристики поверхностных слоев сплава Zr–2.5% Nb // Тр. БГТУ. 2016. № 2. С. 87–99.
12. *Pshenichnaya O.V., Kuzenkova M.A., Kislyi P.S.* Effect of Powder Particle Size on the Sintering of Zirconium Nitride // *Powder Metall. Met. Ceram.* 1979. V. 18. P. 882–887.
13. *Petrykina Y.R., Shvedova K.L.* Hot Pressing of Transition Metal Nitrides and Their Properties // *Poroshk. Metall.* 1972. V. 11. № 4. P. 276–279.
14. *Solntsev K.A., Shustorovich E.M., Buslaev Y.A.* Oxidative Constructing of Thin-Walled Ceramics (OCTWC) // *Dokl. Chem.* 2001. V. 378. № 4–6. P. 143–149.
15. *Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В.* Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокон Al и его сплава // Докл. Академии наук. 2002. Т. 385. № 3. С. 372–377.
16. *Кузнецов К.Б., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Третьяков Н.Н., Саприна М.П., Костюченко А.В., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А.* Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 8. С. 893–900.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15080126>
17. *Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Просвирнин Д.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридации циркония // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 12. С. 1635–1639.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X16120163>
18. *Ковалев И.А., Канькин С.В., Коновалов А.А., Кочанов Г.П., Огарков А.И., Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Фазовые превращения при высокотемпературной нитридации сплавов Zr–Nb // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 4. С. 382–388.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040078>
19. *Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q-J., Walle A.* Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // *Materials.* 2019. V. 12. № 17. P. 2728.
<https://doi.org/10.3390/ma12172728>
20. *Kovalev I.A., Kochanov G.P., L'vov L.O., Shevtsov S.V., Kannikin S.V., Sitnikov A.N., Strel'nikova S.S., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A.* Compositional Evolution of Zirconium and Niobium in the Process of High-Temperature Nitridation of Zr–Nb Alloys // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 4. P. 498–500.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.022>
21. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pensilvania: ICPDS. 1997.
22. *Бутягин П.Ю.* Химическая физика твердого тела М.: Изд-во МГУ. С. 185.
23. *Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Zufman B.Yu., Огарков А.И., Шевцов С.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридации // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 6. С. 609–611.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16060075>
24. *Abriata J.P., Bolcich J.C.* The Nb–Zr (Niobium–Zirconium) System // *J. Phase Equilib.* 1982. № 3 (1). P. 34–44.
25. *Самсонов Г.В., Виницкий И.М.* Тугоплавкие соединения: Справочник, 2–е изд. М.: Металлургия, 1976. 560 с.

УДК 661.8

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТА ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ–МЕТОДА

© 2023 г. Н. П. Шабельская^{1, 2, *}, М. А. Егорова¹,
А. М. Раджабов¹, В. А. Ульянова¹, Ю. А. Гайдукова¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия

²Южный федеральный университет, ул. Б. Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

Исследован процесс формирования структуры феррита цинка с использованием золь–гель–метода в присутствии ряда органических темплатов: полиакриламида, лимонной кислоты, сахарозы, карбамида. Полученные материалы охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, оценены размеры кристаллитов по методу Шеррера. Показано, что формирование структуры шпинели наиболее полно протекает при использовании полиакриламида или лимонной кислоты в качестве органического темплата. В случае использования лимонной кислоты удастся получить материалы с минимальным размером кристаллитов. В присутствии сахарозы или карбамида в качестве органического темплата образцы не однофазны. Выполнена термодинамическая оценка протекающих процессов. Проведенное исследование позволяет осуществлять осознанный выбор органического прекурсора в процессе синтеза мелкокристаллических ферритов со структурой шпинели.

Ключевые слова: синтез феррита цинка, органический темплат, лимонная кислота, карбамид, полиакриламид, сахароза

DOI: 10.31857/S0002337X23030119, **EDN:** YSVJLQ

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой проблемой химической технологии неорганических веществ на современном этапе является разработка и синтез материалов, обладающих совокупностью необходимых эксплуатационных характеристик [1–3]. Одним из лидеров в этом отношении выступают сложные оксидные системы, содержащие ферриты переходных металлов [4–6]. Согласно имеющимся литературным источникам, использование подобных материалов в современной технике весьма разнообразно: в качестве суперконденсаторов [7, 8], катализаторов разложения хлорида тетрациклина [9, 10]; бурно развиваются на современном этапе направление разработки составов, поиск путей применения фотокатализаторов и адсорбентов на основе оксидных материалов, в т. ч. ферритов цинка [11–14]. Феррит цинка успешно используют в качестве адсорбента тяжелых металлов [13], соединений селена [14], восстановления и адсорбции Cr(VI) [15].

Одним из активно развивающихся направлений химической технологии оксидных шпинелей является разработка методов синтеза нанострук-

турированных материалов [16]. Для этого применяют сольвотермальные методы [17, 18], золь–гель–технологии [19–22], в т. ч. синтез с применением органического прекурсора [23–26]. В качестве темплата может быть использована аскорбиновая кислота [24], сахарный тростник [23], агар-агар [25]. Однако до настоящего времени остается не до конца выясненным механизм формирования структуры таких материалов.

Цель данной работы — изучение технологических особенностей синтеза феррита цинка с применением золь–гель–реакции в присутствии ряда органических прекурсоров.

Результаты работы позволят проводить осознанный выбор органического прекурсора в реакциях синтеза мелкокристаллических ферритов со структурой шпинели по методу Печини.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для получения образцов феррита цинка служили одномолярные растворы. Приготовление растворов осуществляли из кристаллических нонагидрата нитрата желе-

Таблица 1. Фазовый состав феррита цинка, полученного с различными органическими прекурсорами

Образец	Прекурсор	a , нм	Примесные фазы (мол. %)	D , Å
1	Полиакриламид	0.8443	—	303.9
2	Лимонная кислота	0.8441	—	303.9
3	Сахароза	0.8443	ZnO (10)	586.4
4	Карбамид	0.8412	$Zn_xFe_{0.85-x}O$ (30), ZnO (10)	586.7

за(III) и гексагидрата нитрата цинка, использовали реактивы квалификации “х. ч.”. Смесь растворов в молярном соотношении исходных реагентов $Fe^{3+} : Zn^{2+} = 2 : 1$ загружали в реакционный сосуд из нержавеющей стали, затем при постоянном перемешивании вводили 15 мл водного 25%-ного раствора аммиака, добавляли раствор органического прекурсора (25 мл, концентрация 6.25 моль/л), проводили обезвоживание до образования сухого остатка и термообработку до полного разложения органического компонента. Более детально методика получения материала описана в работах [27, 28]. Для получения информации о влиянии вида органического прекурсора-топлива исследовали процесс формирования структуры феррита цинка в присутствии следующих органических веществ: полиакриламида (образец 1), сахарозы (образец 2), лимонной кислоты (образец 3), карбамида (образец 4).

Для определения фазового состава и морфологических особенностей полученных материалов был проведен рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA, CuK_{α} -излучение). Для изучения поверхности образцов были получены микрофотографии на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200.

Размер областей когерентного рассеяния находили по методу Шеррера (использовали линию 400):

$$D = 0.9\lambda / (B \cos \theta),$$

где λ — длина волны (1.5406 Å), θ — угол дифракции, B — ширина пика на половине высоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов на первой стадии сопровождался образованием аморфного осадка (буро-коричневого цвета) в процессе смешивания растворов солей с раствором аммиака, затем следовало растворение осадка после введения органического прекурсора. В процессе термообработки формировался твердый гелеобразный материал, при разложении которого получался готовый продукт. Фазовый состав синтезированных материалов приведен в табл. 1.

Рентгенограммы образцов феррита цинка приведены на рис. 1. Согласно полученным ре-

зультатам, при использовании в качестве органического прекурсора полиакриламида или лимонной кислоты удается получить однофазные образцы (рис. 1, дифрактограммы 1, 2). В присутствии сахарозы (рис. 1, дифрактограмма 3) или карбамида (рис. 1, дифрактограмма 4) помимо основной фазы феррита цинка образцы содержат оксиды цинка или смешанного оксида цинка-железа (табл. 1). В присутствии полиакриламида, лимонной кислоты и сахарозы образцы имеют близкие значения параметра элементарной ячейки (табл. 1), в присутствии карбамида формируется материал с меньшим значением параметра. Данное обстоятельство может быть связано с образованием структуры с повышенной дефектностью.

Полученные материалы высокопористые. На рис. 2 в качестве примера приведены микрофотографии однофазных образцов с полиакриламидом и лимонной кислотой.

Рассчитанные размеры кристаллитов (табл. 1) позволяют сделать вывод, что наиболее высокодисперсные образцы феррита цинка удается получить с использованием лимонной кислоты и полиакриламида.

Для проведения сравнительной термодинамической оценки технологических параметров были рассчитаны изменения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакции формирования структуры феррита цинка в присутствии некоторых изученных органических прекурсоров. Данные для расчета приведены в табл. 2.

Расчет теплового эффекта реакции ($\Delta_r H$) проводили по следствию из закона Гесса аналогично [29]. Расчет значений изобарно-изотермического потенциала реакции ($\Delta_r G$) для температуры 298 К проводили по формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S.$$

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Согласно проведенным расчетам, формирование структуры феррита цинка в процессе топочной реакции (1) (табл. 3) сопровождается поглощением теплоты (является эндотермическим процессом), подобные процессы длительны по времени и высокоэнергетозатратны. Можно предположить, что проведение реакции с использованием органического вещества в качестве топ-

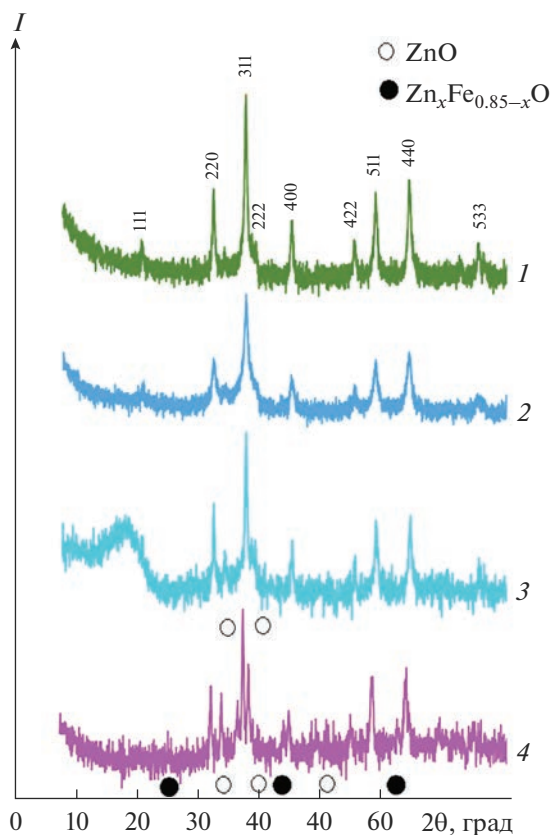


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ZnFe_2O_4 , полученных разложением солей в присутствии органического прекурсора: 1 — полиакриламид, 2 — лимонная кислота, 3 — сахароза, 4 — карбамид (индексированы линии шпинели).

лива позволит существенно снизить продолжительность синтеза за счет изменения пути протекания процесса. Как следует из данных расчета, значение энергии Гиббса реакции (1) положи-

тельно. Возможно, данный процесс протекает по стадиям (реакции (6)–(8), табл. 3), включающим термический распад оксида цинка на металлический цинк и газообразный кислород (протекание этой реакции становится возможным при повышении температуры), восстановление оксида железа(III) металлическим цинком до магнетита и далее образование конечного продукта.

Термодинамическая оценка протекающих реакций разложения органического вещества (реакции (2)–(5), табл. 3) показывает, что все они являются экзотермическими и могут протекать в рассматриваемых условиях. Следовало ожидать увеличения полноты протекания реакций в ряду карбамид–лимонная кислота–сахароза (в соответствии с изменением $\Delta_r G$). Однако корреляция полноты завершения реакции с энергией Гиббса реакции окислительной деструкции органического прекурсора установлена только в случае сахарозы и карбамида.

Одной из возможных параллельных реакций может быть окисление аммиака (экзотермическая реакция (5), табл. 3). Это создает дополнительно локальные зоны повышения температуры и способствует более полному протеканию процесса шпинелеобразования. На основе полученных данных можно предположить, что количество образовавшейся оксидной шпинели увеличивается с ростом теплового эффекта реакции деструкции органического прекурсора. Такая закономерность соблюдается в случае использования сахарозы и карбамида.

В случае использования лимонной кислоты как темплата количество образовавшегося феррита цинка было максимальным в изученных условиях. Такой результат может быть связан с образованием промежуточных соединений — вероятнее всего, хелатных комплексов катионов переходных металлов и лимонной кислоты. Далее эти комплексы под действием высокой температуры раз-

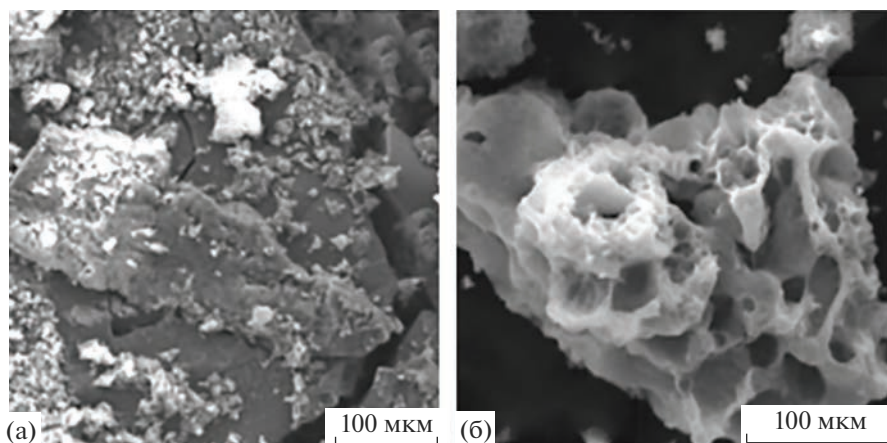


Рис. 2. Микрофотографии образцов феррита цинка, синтезированных с применением полиакриламида (а), лимонной кислоты (б).

Таблица 2. Значения энтальпии и энтропии индивидуальных веществ

Исходное вещество	ΔH , кДж/моль	S , Дж/(моль К)
ZnO	–351	44
Fe ₂ O ₃	–824	87
Zn	131	161
Fe ₃ O ₄	–1117	146
ZnFe ₂ O ₄	–1171	129
CO ₂	–394	214
H ₂ O	–242	189
NH ₃	–46	193
N ₂	0	200
O ₂	0	205
C ₆ H ₁₂ O ₆ (сахароза)	–2222	360
C ₆ H ₈ O ₇ (лимонная кислота)	–1260	280
CH ₄ N ₂ O (карбамид)	–333	105

Таблица 3. Значения изобарно-изотермического потенциала и теплового эффекта реакции

№	Реакция	$\Delta_r G$, кДж	$\Delta_r H$, кДж
1	$\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	+5	+4
2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	–2800	–2553
3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4.5\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	–2027	–1777
4	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 1.5\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	–658	–545
5	$2\text{NH}_3 + 1.5\text{O}_2 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	–656	–634
6	$\text{ZnO} = \text{Zn} + 0.5\text{O}_2$	+417	+482
7	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zn} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{ZnO}$	–123	–113
8	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{ZnO} + 0.5\text{O}_2 = 3\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	–154	–226

рушаются с формированием реакционноспособных активных частиц, что приводит к более полному взаимодействию оксидов переходных металлов с образованием целевого продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования установлено, что наиболее полно процесс формирования ферритов со структурой шпинели по золь–гель методу протекает при использовании полиакриламида или лимонной кислоты в качестве органического прекурсора. При этом удается получить материалы с минимальным размером кристаллитов.

Выполненная термодинамическая оценка позволила предположить стадийность реакции формирования феррита цинка.

Проведенное исследование позволяет осуществлять осознанный выбор органического прекурсора

в процессе синтеза мелкокристаллических ферритов со структурой шпинели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при участии проекта Министерства науки и высшего образования РФ по поддержке молодежной лаборатории “Агроботехнологии для повышения плодородия почв и качества сельскохозяйственной продукции” в рамках программы развития межрегионального научно-образовательного центра Юга России (№ ЛабНОЦ-21-01АБ, FENW-2021-0014).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудника Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова А.Н. Яценко за помощь в съемке и расшифровке данных РФА и выполнении микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smolii V.A., Kosarev A.S., Yatsenko E.A., Gol'tsman B.N. Structure Formation in Cellular Glass Based on Novocherkassk CHPP Ash-Slag Wastes // *Glass Ceram.* 2018. V. 75. P. 303–307.
<https://doi.org/10.1007/s10717-018-0075-9>
2. Yatsenko E.A., Zubekhin A.P., Klimenko E.B. Electrochemical Methods for Improving the Strength of Adhesion of One-Coat Glass Enamels to Substrate // *Glass Ceram.* 2004. V. 61. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000034055.17814.11>
3. Tomina E.V., Pavlenko A.A., Kurkin N.A. Synthesis of Bismuth Ferrite Nanopowder Doped with Erbium Ions // *Condens. Mater. Interphases.* 2021. V. 23. № 1. P. 93–100.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>
4. Mittova I.Ya., Sladkopevtsev B.V., Mittova V.O., Nguyen A.T., Kopeichenko E.I., Khoroshikh N.V., Varnachkina I.A. Formation of Nanoscale Films of the (Y_2O_3 – Fe_2O_3) on the Monocrystal InP // *Condens. Mater. Interphases.* 2019. V. 21. № 3. P. 406–418.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>
5. Копейченко Е.И., Миттова И.Я., Перов Н.С., Нгуен А.Т., Миттова В.О., Алехина Ю.А., Фам В. Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 4. С. 388–392.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21040072>
6. Винник Д.А., Гудкова С.А., Живулин В.Е., Трофимов Е.А. Типы структур, получение, свойства, перспективы применения твердых растворов на основе ферритов // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 11. С. 1174–1184.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21110130>
7. Ghasemi A.K., Ghorbani M., Lashkenari M.S., Nasiri N. Controllable Synthesis of Zinc Ferrite Nanostructure with Tunable Morphology on Polyaniline Nanocomposite for Supercapacitor Application // *J. Energy Storage.* 2022. V. 51. P. 104579.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104579>
8. Hajlaoui M.E., Gharbi S., Dhahri E., Khirouni K. Impedance Spectroscopy and Giant Permittivity Study of $ZnFe_2O_4$ Spinel Ferrite as a Function of Frequency and Temperature // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 90615. P. 164361.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164361>
9. Fang Y., Liang Q., Li Y., Luo H. Surface Oxygen Vacancies and Carbon Dopant Co-Decorated Magnetic $ZnFe_2O_4$ as Photo-Fenton Catalyst towards Efficient Degradation of Tetracycline Hydrochloride // *Chemosphere.* 2022. V. 302. P. 134832.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134832>
10. Luo J., Wu Y., Chen X., He T., Zeng Y., Wang G., Wang Y., Zhao Y., Chen Z. Synergistic Adsorption-Photocatalytic Activity Using Z-Scheme Based Magnetic $ZnFe_2O_4$ /Cu- WO_4 Heterojunction for Tetracycline Removal // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 91025. P. 164954.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164954>
11. Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Аксенова С.В. Ионнообменное извлечение из растворов катионов Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} фосфатотитановыми матрицами // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 297–301.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030071>
12. Корнейков Р.И., Иваненко В.И., Аксенова С.В. Процессы сорбции/десорбции катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на аморфных фосфатотитановых сорбентах // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 2. С. 150–154.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22020075>
13. Zhao X., Baharinikoo L., Farahani M.D., Mahdizadeh B., Farizhandi A.A.K. Experimental Modelling Studies on the Removal of Dyes and Heavy Metal Ions Using $ZnFe_2O_4$ Nanoparticles // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. № 1. P. 5987.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-10036-y>
14. Amin A.M.M., Rayan D.A., Ahmed Y.M.Z., El-Shall M.S., Abdelbasir S.M. Zinc Ferrite Nanoparticles from Industrial Waste for Se(IV) Elimination from Wastewater // *J. Environ. Manage.* 2022. V. 31215. P. 114956.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114956>
15. Wu X., Lu J., Huang S., Shen X., Cui S., Chen X. Facile Fabrication of Novel Magnetic 3-D $ZnFe_2O_4$ /ZnO Aerogel Based Heterojunction for Photoreduction of Cr(VI) under Visible Light: Controlled Synthesis, Facial Change Distribution, and DFT Study // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 59430. P. 153486.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153486>
16. Бузько В.Ю., Шамрай И.И., Рябова М.Ю., Курева Г.В., Горячко А.И. Свойства наноразмерного никель-цинкового феррита, полученного различными методами // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 41–46.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21010024>
17. Gautam J., Kannan K., Meshesha M.M., Dahal B., Subedi S., Ni L., Wei Y., Yang B.L. Heterostructure of Polyoxyometalate/Zinc-Iron-Oxide Nanoplates as an Outstanding Bifunctional Electrocatalyst for the Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 618. P. 419–430.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.103>
18. Fu Y.-Ming, Tang Y.-Bin, Shi W.-Long, Chen F.-Yan, Guo F., Hao C.-Chen Preparation of Rambutan-Shaped Hollow $ZnFe_2O_4$ Sphere Photocatalyst for the Degradation of Tetracycline by Visible-Light Photocatalytic Persulfate Activation // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 2861. P. 126176.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126176>
19. Миттова И.Я., Перов Н.С., Алехина Ю.А., Миттова В.О., Нгуен А.Т., Копейченко Е.И., Сладкопеевцев Б.В. Размер и магнитные характеристики нанокристаллов $YFeO_3$ // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 283–289.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030113>
20. Ларионов Д.С., Битанова В.А., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Путляев В.И. Золь–гель-синтез порошков $Ca_3(PO_4)_2$ и $Ca_{3-x}Na_x(PO_4)_2$ для формирования биокерамики методом 3D-печати // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 317–326.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030095>
21. Морозова Л.В. Синтез нанокристаллических порошков в системе SeO_2 (ZrO_2)– Al_2O_3 цитратным золь–гель-методом // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 163–172.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020093>
22. Sakfali J., Ben Chaabene S., Akkari R., Said Zina M. One-Pot Sol-Gel Synthesis of Doped TiO_2 Nanostructures for Photocatalytic Dye Decoloration // *Russ.*

- J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1324–1337. doi. <https://doi.org/10.1134/S003602362208023X>
23. Patil S.B., Naik H.S.B., Nagaraju G., Viswanath R., Rashmi S.K., Kumar M.V. Sugarcane Juice Mediated Eco-Friendly Synthesis of Visible Light Active Zinc Ferrite Nanoparticles: Application to Degradation of Mixed Dyes and Antibacterial Activities // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 212. P. 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.038>
24. Zhang J., Song J.-M., Niu H.-L., Mao C.-J., Zhang S.-Y., Shen Y.-H. ZnFe₂O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Enhanced Gassensing Property for Acetone // Sens. Actuators, B. 2015. V. 221. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.040>
25. Cherif K., Rekhila G., Omeiri S., Bessekhoud., Trari M. Physical and Photoelectrochemical Properties of the Spinel ZnCr₂O₄ Prepared by Sol Gel Application to Orange II Degradation under Solar Light // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 2019. V. 368. P. 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.003>
26. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Features of Glycol-Citrate Synthesis of Highly Dispersed Oxide La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 10. P. 1495–1502. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600939>
27. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Арзуманова А.В., Яковенко Е.А., Забабурин В.М., Вальцев А.В. Получение композиционных материалов на основе феррита кобальта(II) для очистки водных растворов // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 2. С. 95–102. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216402.6215>
28. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Vasileva E.V., Polozhentsev O.E. Photocatalytic Properties of Nano-sized Zinc Ferrite and Zinc Chromite // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2021. V. 12. № 1. P. 015004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/abde3b>
29. Gagarin P.G., Gus'kov A.V., Gus'kov V.N., Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Pechkovskaya K.I., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Efimov N.N., Gavrichev K.S. Thermal, Thermodynamic, and Magnetic Properties of Europium Stannate Eu₂Sn₂O₇ // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1803–1812. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601015>

УДК 620.193:541.138.22

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВО-СУРЬМЯНОГО СПЛАВА СС_{у3} С ЛИТИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев¹, *, Ш. Ш. Окилов¹, Н. М. Муллоева²

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

²ГУ “Центр по исследованию инновационных технологий” Национальной академии
наук Таджикистана, ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

В работе представлены результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавок лития (0.05–1.0 мас. %) как модификатора структуры на анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава марки СС_{у3} (Pb + 3 мас. % Sb) в среде электролита NaCl. Исследование проведено потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Установлено, что с ростом концентрации водного раствора NaCl наблюдается смещение в отрицательную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов. Потенциал свободной коррозии сплавов со временем смещается в положительную область. Такая же зависимость имеет место и с ростом концентрации лития в сплаве СС_{у3}. При этом, независимо от состава сплавов, установлен рост скорости их коррозии с увеличением концентрации NaCl в электролите. Добавки лития в сплав СС_{у3} увеличивают его коррозионную стойкость. Показано, что сплавы корродируют по питтинговому механизму и литий как модификатор их структуры способствует увеличению потенциалов питтингообразования и репассивации. Это приводит к росту устойчивости сплавов к питтинговой коррозии, а также способствует заживлению зарождающихся питтинговых очагов.

Ключевые слова: свинцово-сурьмяный сплав СС_{у3}, литий, потенциостатический метод, электролит NaCl, анодное поведение потенциалов коррозии, питтингообразование, репассивации, скорость коррозии

DOI: 10.31857/S0002337X23030065, EDN: YQZTOT

ВВЕДЕНИЕ

Свинцовый анод, как легированный, так и не легированный, представляет собой неоднородную систему, в которой два основных электрохимических процесса – выделение кислорода и окисление свинца – протекают на пространственно разграниченных участках. Для увеличения стойкости свинцового анода необходимо максимально облегчить первый процесс и затормозить второй. Разрушение анода происходит в результате удаления защитного слоя продуктов окисления с его поверхности. Таким образом, для повышения стойкости анода требуется упрочнить указанный слой, затруднив процесс шламообразования.

Необходимость повышения стойкости свинцового анода для различных электрохимических производств, в первую очередь для гидрометаллургии цинка, кадмия, меди, обусловила проведение широкого круга исследований по установлению механизма формирования защитного слоя, а

также по разработке физико-химических основ легирования свинца различными добавками [1, 2].

Система свинец–сурьма характеризуется простой эвтектикой и небольшой взаимной растворимостью компонентов. Сплавы Pb–Sb часто используют для защиты от коррозии и воздействия агрессивных веществ в химической промышленности, для обшивки трубопроводов (например, внутренней части медного трубопровода), изготовления аккумуляторов. Свинец не пропускает γ -радиацию, поэтому используется для защиты от рентгеновского излучения. Свинцовые контейнеры применяются для перевозки и хранения радиоактивных материалов [3–7].

Коррозия сплавов свинца с сурьмой хорошо изучена в среде электролита H₂SO₄. При отсутствии внешней поляризации установлен незначительный рост скорости коррозии (сплавы с содержанием до 1% Sb) со слабо выраженным минимумом, приходящимся на эвтектический состав. Снижение скорости коррозии сплавов, близких к

эвтектике, объясняется уменьшением размеров кристаллов анодной фазы — свинца [8–12]. Увеличение содержания сурьмы вплоть до 3% почти не влияет на стойкость сплава, и лишь в диапазоне концентраций от 3 до 6% Sb происходит существенное снижение коррозии, максимальное при составе Pb + 4.25% Sb. Основное требование к свинцовым катодам — высокая стойкость против коррозии. На процесс анодного окисления влияет не только сам материал анода, но и состояние его поверхности, величина потенциала, состав раствора, наличие катализаторов и т.п. Материал анода оказывает специфическое действие на ход процесса окисления [1].

Для повышения стойкости свинца в него вводят различные легирующие добавки, в одном случае для формирования более прочного защитного слоя, затрудняющего ионизацию свинца, в другом — для уменьшения площади анодных участков за счет образования на них неэлектропроводного оксидно-сульфатного слоя.

При изучении анодной и коррозионной стойкости сплавов свинца определенное значение приобретает выяснение роли поверхностного слоя и закономерностей его формирования в кинетике коррозионных процессов. Следует отметить, что в литературе имеются сведения лишь о влиянии добавок лития на анодное поведение чистого свинца в среде серной кислоты. При этом отмечено, что малые добавки лития, в пределах его растворимости в свинце, несколько уменьшают скорость коррозии, что объясняется структурным фактором, т.е. уменьшением микрокристаллов в структуре сплавов [1].

Целью настоящей работы является исследование влияния добавок лития на анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ (по ГОСТу 1292-81), который используется в качестве как материала анода, так и защитной оболочки силовых кабелей.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Свинцовый сплав ССуЗ с литием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 500–600°C путем добавления сурьмы и лития в расплав свинца. Состав полученных сплавов контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении массы сплавов более чем на 1–2 отн. % синтез сплавов проводился заново.

Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 140 мм. Торцевая часть образцов служила рабочим электродом для исследования электрохимических свойств. Рабочие электроды перед исследованием зачищались наждачной бумагой с последовательным переходом от крупнозернистого к мелкозернистому на-

ждаку. Таким образом, подготовка поверхности электрода заключалась в основном в его механической обработке. На последней стадии поверхности электрода очищались спиртом.

При снятии потенциодинамических кривых также проводилась катодная поляризация поверхности электрода для удаления оксидов.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали, увеличивая потенциал от значения, установившегося при погружении электрода в электролит, вплоть до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, участок I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, участки II и III) до потенциала (–0.750 мВ), в результате чего происходило растворение пленки оксида. Далее образцы снова поляризовали, увеличивая потенциал, получая анодные поляризационные кривые сплавов (рис. 1, участок IV). Кривые обратного хода на поляризационной кривой отмечены пунктиром.

При снятии полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

– $E_{ст}$ или – $E_{св.кор}$ — стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии, – $E_{реп}$ — потенциал репассивации, – $E_{п}$ — потенциал питтингообразования, – $E_{кор}$ — потенциал коррозии, – $E_{н.п}$ — потенциал начала пассивации, – $i_{кор}$ — ток коррозии.

Учитывая, что в нейтральных средах процесс коррозии свинца и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода, расчет тока коррозии проводили по катодной ветви потенциодинамических кривых с учетом тафелевской константы, равной 0.12 В.

Скорость коррозии (K) определяли по току коррозии ($i_{кор}$) по формуле: $K = i_{кор}k$, где $k = 1.93$ г/А ч — электрохимический эквивалент свинца.

Исследования проводили, согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74, в среде водного раствора 3%-ного NaCl (заменителе морской воды) с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового сплава ССуЗ, легированного литием.

Электрохимическое исследование полученных сплавов проводилось с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и записью кривых на самописце ЛКД-4 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Температуру раствора поддерживали постоянной (25°C) с помощью термостата МЛШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава находилась в пределах ± 10 мВ. Подробное описание приведено в работах [13–15].

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов в среде электролита NaCl различной концентрации обобщены в табл. 1. Микролегирующее сплава ССуЗ литием способствует увеличению потенциала свободной коррозии во всех трех электролитах NaCl (рис. 2). На рис. 2 и в

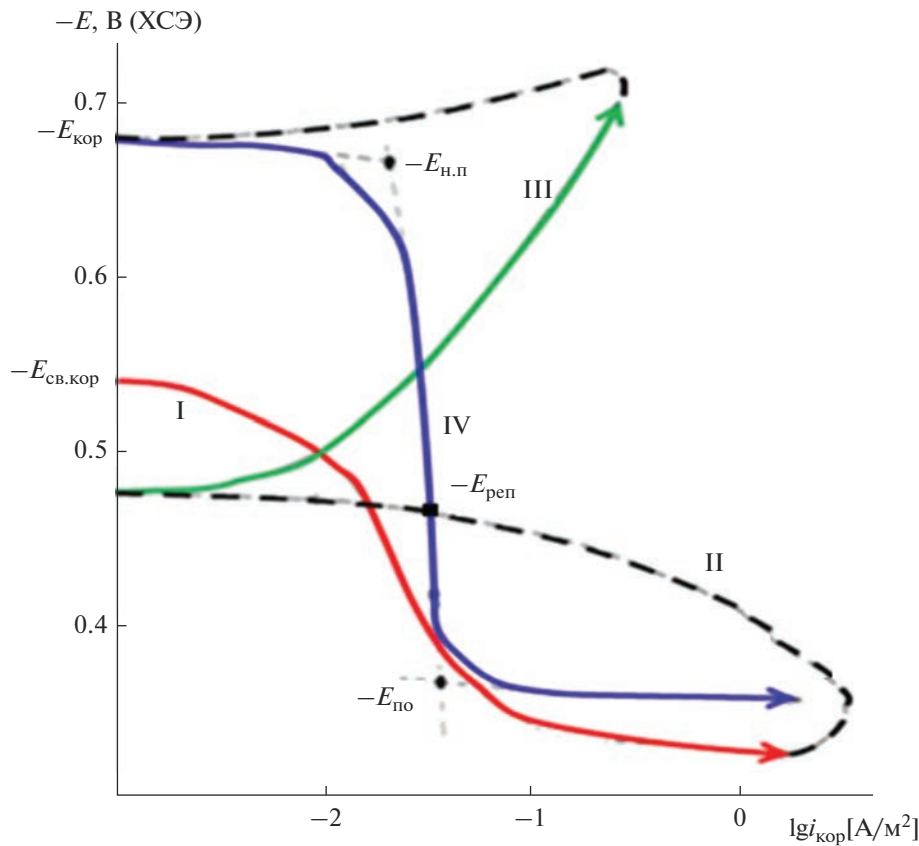


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая свинцово-сурьмяного сплава ССу3 в среде 3%-ного NaCl.

Таблица 1. Коррозионно-электрохимические характеристики свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного литием, в среде электролита NaCl

NaCl, мас. %	Содержание лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				$i_{кор} \times 10^2,$ А/м ²	$K \times 10^3,$ г/м ² ч
		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{по}$	$-E_{реп}$		
0.03	—	0.442	0.660	0.265	0.320	0.80	15.44
	0.05	0.419	0.640	0.240	0.306	0.70	13.51
	0.1	0.398	0.630	0.231	0.295	0.68	13.12
	0.5	0.388	0.620	0.221	0.285	0.65	12.54
	1.0	0.367	0.610	0.210	0.276	0.63	12.15
0.3	—	0.514	0.670	0.330	0.400	0.89	17.17
	0.05	0.482	0.640	0.320	0.378	0.79	15.24
	0.1	0.466	0.631	0.310	0.360	0.77	14.86
	0.5	0.457	0.621	0.301	0.354	0.74	14.28
	1.0	0.445	0.610	0.292	0.341	0.72	13.89
3.0	—	0.540	0.680	0.358	0.470	0.99	19.10
	0.05	0.527	0.660	0.340	0.450	0.90	17.37
	0.1	0.513	0.650	0.331	0.442	0.87	16.79
	0.5	0.504	0.641	0.322	0.434	0.84	16.21
	1.0	0.492	0.630	0.313	0.427	0.81	15.63

Примечание. K – скорость коррозии.

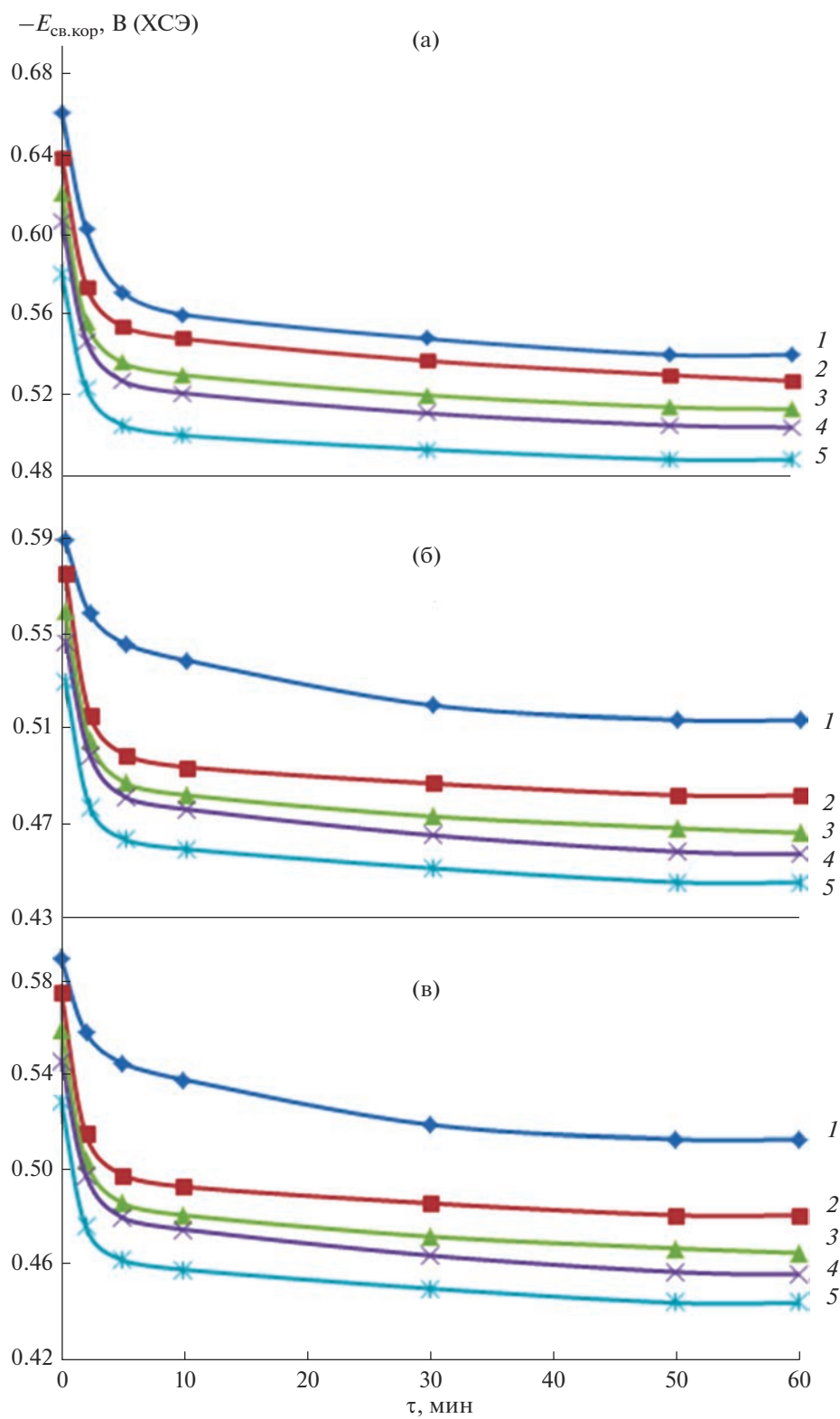


Рис. 2. Временные зависимости потенциала свободной коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % лития (5), в среде 0.03 (а), 0.3 (б) и 3%-ного (в) NaCl.

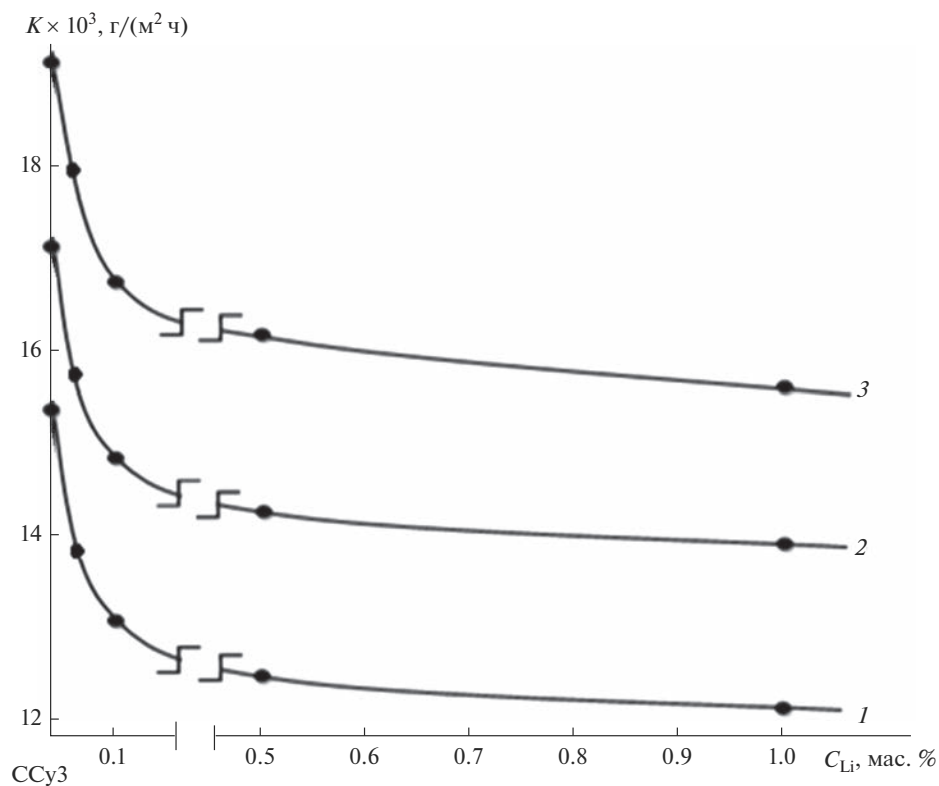


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 от концентрации лития в среде 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0%-ного (3) NaCl.

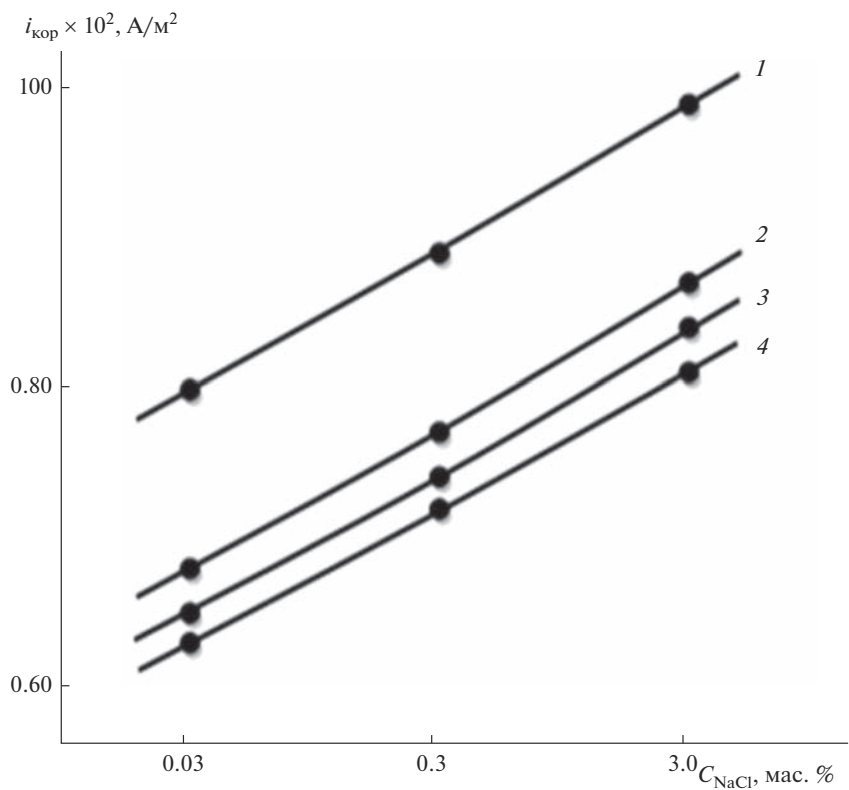


Рис. 4. Зависимости плотности тока коррозии свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (1), содержащего 0.1 (2), 0.5 (3) и 1.0 мас. % лития (4), от концентрации NaCl.

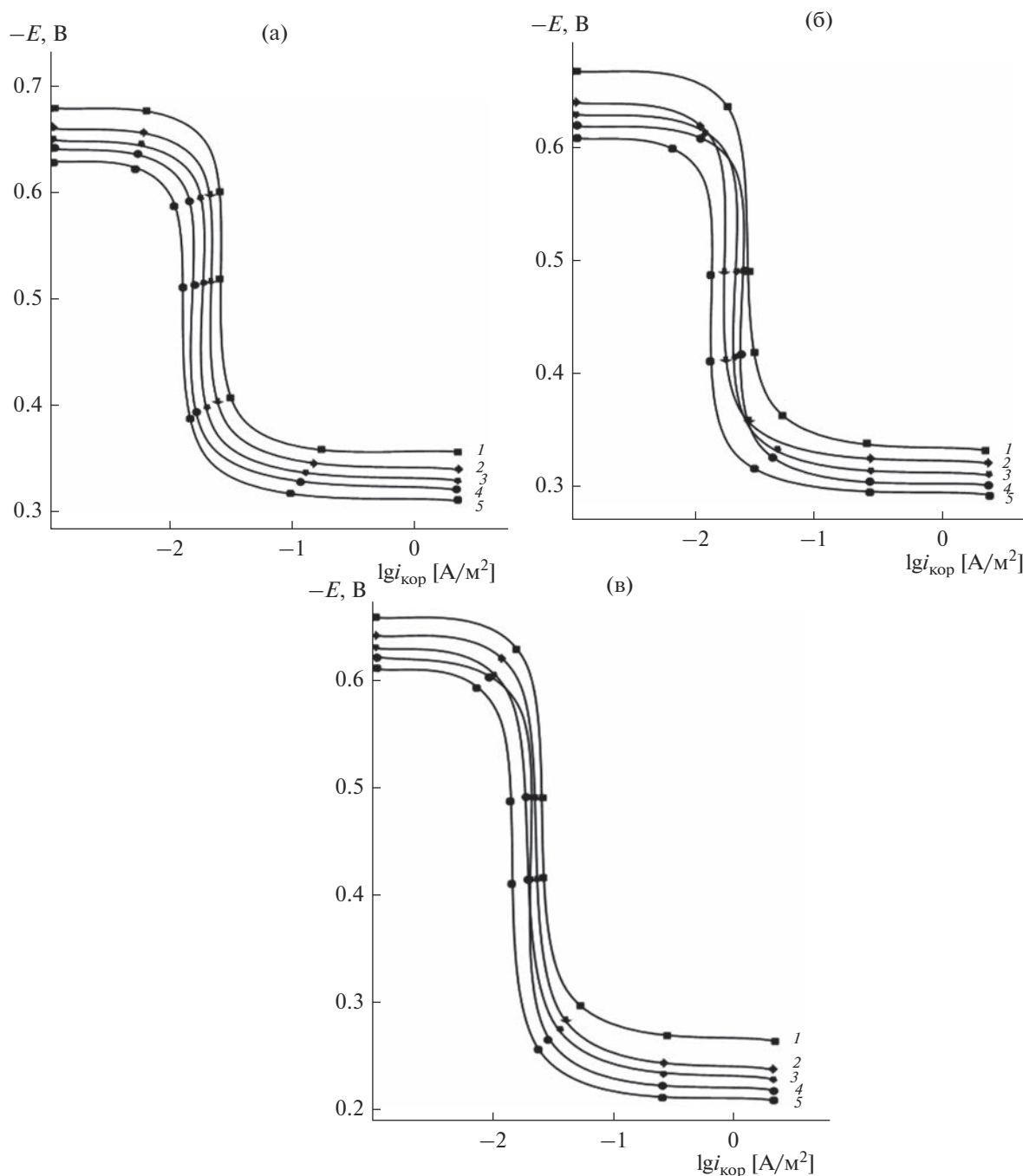


Рис. 5. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые свинцово-сурьмяного сплава ССу3 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % лития (5), в среде 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в).

табл. 1 значения потенциала свободной коррозии приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения (ХСЭ).

Из табл. 1 следует, что с ростом концентрации лития в сплаве и уменьшении концентрации хлорид-ионов в электролите потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации увеличиваются. Рост концентрации лития в сплаве ССу3 способствует уменьшению скорости его коррозии

во всех исследованных средах (рис. 3). При этом повышение содержания хлорид-ионов в электролите способствует росту скорости коррозии сплавов (рис. 4).

На рис. 5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава ССу3, содержащего различное количество лития. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным литием сплавам, располагаются левее, т.е. положи-

тельное анодной кривой исходного сплава, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения сплавов SSu_3 , легированных литием. При этом рост скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых в область положительных значений в среде электролита NaCl .

Известно, что добавки щелочных и щелочно-земельных металлов для многих металлов и сплавов играют роль модификатора структуры [16, 17]. Это в определенной степени относится и к сплаву SSu_3 с литием. Оказывая модифицирующее действие, литий значительно измельчает кристаллиты сплава. Принято считать, что модификаторами структуры сплава служат металлы, имеющие слабую межатомную связь и, следовательно, низкие температуру плавления, прочность и твердость [1]. Модификаторы, адсорбируясь на зарождающихся кристаллитах, тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающихся кристаллитов, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

Таким образом, полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик сплава SSu_3 с литием в среде электролита NaCl коррелируют со значениями, полученными в среде серной кислоты [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , легированного литием. Установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость сплава на 20% в среде электролита NaCl . При этом с увеличением содержания лития наблюдается рост потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. Увеличение концентрации электролита NaCl повышает скорость коррозии сплавов независимо от их состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука, 1978. 316 с.
2. Дунаев Ю.Д., Бринцева В.И., Лукин Е.Г., Бундже В.Г. Электрохимические исследования амальгамных систем. Алма-Ата: Наука, 1972. 52 с.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
4. Бурашникова М.М., Иноземцева Е.В., Таланов С.Е., Казаринов И.А. Влияние состава свинцовых сплавов на проводимость коррозионного слоя положительных решеток в свинцово-кислотном аккумуляторе // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 4. С. 209–217.
5. Каменев Ю.Б. Влияние селена на характеристики малосурьмяных свинцовых сплавов // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 209–214.
6. Сосновская Н.Г. Влияние состава сплава положительного электрода на характеристики свинцового аккумулятора // Современные технологии и научно-технический прогресс. 2004. Т. 1. С. 55.
7. Салита Д.С., Поляков В.В. Влияние структуры свинцового сплава на акустическую эмиссию при пластической деформации и разрушении // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2017. № 1 (93). С. 54–57.
8. Суржко О.А., Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Электролитическое осаждение кобальт-свинцового сплава с магнитными свойствами // Расплавы. 2016. № 1. С. 47–53.
9. Зотова И.В., Бурашникова М.М., Казаринов И.А. Электрохимическое поведение Pb-Sn-Ca-Al-Ba сплавов в растворе серной кислоты // Электрохимическая энергетика. 2012. Т. 12. № 4. С. 185–193.
10. Королев А.А., Сергейченко С.В., Мальцев Г.И., Воинов Р.С., Тимофеев К.Л. Электролитическая переработка Pb-Bi -сплава // Журн. Сибирского федерального ун-та. Сер.: Техника и технологии. 2021. Т. 14. № 8. С. 930–941.
11. Мартиросян М.В., Арстамян Ж.М., Агбалян А.С., Хачатрян М.А. Коррозия электродных материалов на основе свинца // Вестн. Национального политехн. ун-та Армении. Металлургия, материаловедение, недропользование. 2019. № 1. С. 15–25.
12. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Ашихин В.В., Скопов Г.В., Холкина А.С., Молчанова Н.Г. Равновесные потенциалы сплавов Pb-Bi в расплаве KCl-PbCl_2 // Расплавы. 2010. № 5. С. 32–41.
13. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Одиназова Х.О. Влияние добавок калия на анодную устойчивость свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) // Вестн. Пермского национального исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология. 2022. № 1. С. 52–63.
14. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ (PbSb15Sn10), с натрием, в среде электролита NaCl // Ползуновский вестн. 2022. № 1. С. 126–133.
15. Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БК (PbSb15Sn10K) с калием в среде электролита 3%-ного NaCl // Вестн. Саратовского гос. техн. ун-та. 2022. № 1. С. 86–92.
16. Ганиев И.Н., Пархутик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю. Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 143 с.
17. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 282 с.

УДК 549.212

МАГНИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА КАК СОРБЕНТЫ ДОКСОРУБИЦИНА

© 2023 г. Е. А. Еремина^{1, *}, А. В. Каплин^{1, 2}, А. А. Рублева¹, Е. А. Гудилин¹, В. В. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия²ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ea_er@mail.ru

Поступила в редакцию 03.08.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 16.11.2022 г.

В статье рассматриваются новые методики получения аэрогелей на основе оксида графита (GO) и его нанокомпозитов с суперпарамагнитными наночастицами оксидов железа (GO/Fe₃O₄), а также обсуждаются особенности полученных материалов в качестве сорбентов доксорубицина из водных растворов. Установлено, что эффективность сорбции аэрогелем на основе GO и суперпарамагнитных наночастиц оксида железа (GO/Fe₃O₄) и аэрогелем GO составляет около 50 и 85% соответственно. В то же время, к преимуществам магнитного аэрогеля следует отнести возможность извлечения сорбента при помощи внешнего магнитного поля. Показано, что при формальном описании сорбции уравнением кинетики псевдопервого порядка: $W(\tau) = W(\infty)(1 - e^{-k\tau})$, где W – эффективность сорбции, константы достигают значений $k = 0.042 \pm 0.004 \text{ мин}^{-1}$ для оксида графита и $0.0832 \pm 0.018 \text{ мин}^{-1}$ для нанокомпозита GO/Fe₃O₄. Для композита GO/Fe₃O₄ насыщение наступает примерно в 2 раза быстрее, чем для чистого GO, а процесс сорбции магнитным аэрогелем является экзотермическим, максимальная эффективность сорбции из раствора с концентрацией 40 мг/л при 25°C составила 95%, при 40°C – 60%. Полученные результаты перспективны для использования магнитных графитовых аэрогелей в качестве сорбентов и матриц для терапевтических противоопухолевых препаратов пролонгированного действия.

Ключевые слова: оксид графита, сорбция, доксорубицин, магнитные наночастицы, аэрогели**DOI:** 10.31857/S0002337X23030041, **EDN:** YQPNES

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование противоопухолевых препаратов и антибиотиков в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности влечет за собой необходимость создания экологически безопасных, биосовместимых матриц для препаратов с пролонгированным действием, а также сорбентов для очистки воды от антибиотиков, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Перспективными для решения этих задач могут быть материалы на основе оксида графита переменного состава со слоистой структурой. Оксид графита образован параллельными графеновыми плоскостями, в которых большинство атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и образуют связи с возникшими при окислении кислородсодержащими группами (карбоксильными, гидроксильными, карбонильными, эпоксидными). Значительный интерес фундаментальной науки и прикладного материаловедения к оксиду графита обусловлен разнообразными возможностями его практического применения. В настоя-

щее время оксид графита рассматривают как материал для формирования мембран и сорбентов, обладающих избирательной проницаемостью для малых молекул [1].

Впервые синтез оксида графита (GO), получаемого путем окисления графита хлоратом калия, был описан британским химиком Броди в 1859 году при исследовании различных форм природного графита [2]. В процессе окисления на поверхности углеродсодержащих слоев формируются различные функциональные группы (C=O, C–OH, C–O–C, CO–OH), способствующие появлению гидрофильных свойств углеродного материала [3]. В 1957 году Хаммерс и Офферман предложили альтернативный метод синтеза с использованием графита, нитратов, концентрированной серной кислоты и перманганата калия [4]. На сегодняшний день одним из самых безопасных и воспроизводимых методов синтеза является улучшенный метод Хаммерса, в котором окисление графита проводят в присутствии смеси концентрированных серной и фосфорной кислот [5].

При использовании аэрогелей на основе ГО в качестве сорбентов или матриц для загрузки лекарств возникает проблема удаления отработанного материала, иначе он сам в дальнейшем становится загрязнителем с высокой концентрацией опасных веществ. Если аэрогель используется в качестве матрицы для пролонгированного выделения лекарств, необходимо знать кинетику такого выделения, сорбции—десорбции терапевтического агента. Введение в пористую структуру 3D-материалов на основе ГО магнитных наночастиц, например оксидов железа, может способствовать удалению сорбента из раствора при помощи внешнего магнитного поля или же высвобождению лекарства под действием магнитного поля [6–11]. Предполагается также, что в композиты, содержащие ГО и магнитные наночастицы, можно загружать лекарственные препараты и в дальнейшем использовать для адресной доставки под действием внешнего магнитного поля [12–14].

В литературе описана эффективность использования композитов на основе ГО и наночастиц оксида железа Fe_3O_4 для сорбции родамина Б и метиленового синего. Степень поглощения красителей возрастала с увеличением массы ГО, а также с увеличением pH среды, доходя до 99% при pH 9 [15–20].

Цель настоящего исследования — создание магнитных аэрогелей на основе оксида графита и суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа и изучение их сорбционных свойств по отношению к антибиотику и противоопухолевому препарату доксорубину (DOX) в зависимости от pH среды и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве исходных реагентов использовали среднечешуйчатый графит (200–300 мкм, Завальевское месторождение графита, Россия), KMnO_4 (“ч. д. а.”, ООО “РЕАХИМ”), H_2SO_4 (концентрированная, “х. ч.”, ООО “Русхим”), H_3PO_4 (85%, “х. ч.”, ООО “Русхим”), H_2O_2 (37%, “ос. ч.”, ХимПромМаркет), H_2O (дистиллированная), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (“х. ч.”, ООО “Русхим”), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”, Riedel-de-Naën) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”, Riedel-de-Naën).

Получение оксида графита. Оксид графита синтезировали по улучшенной методике Хаммерса путем окисления графита перманганатом калия в присутствии смеси концентрированных серной и ортофосфорной кислот (соотношение объемов использованных кислот 9 : 1 соответственно) [5]. Полученную суспензию ГО подвергали многократному центрифугированию и промыванию до тех пор, пока значение pH надосадочной жидкости не достигало 6–7. Для определения concentra-

ции ГО небольшие порции суспензии (по 3 мл) высушивали, а твердый остаток взвешивали. По результатам десяти взвешиваний значения усреднили. Концентрация ГО в водном растворе составила 2 мг/мл.

Получение аэрогеля на основе чистого оксида графита. Водный раствор ГО с концентрацией 2 мг/мл при помощи дозатора помещали в микротитрационный планшет, подвергали замораживанию, а затем проводили сублимационную сушку в сублиматоре Labconco 7948030 (США) при давлении 0.7 мбар в температурном интервале от -20 до $+20^\circ\text{C}$.

Получение магнитных наночастиц оксида железа состава Fe_3O_4 . Для получения наночастиц оксида железа состава Fe_3O_4 смешивали насыщенные водные растворы сульфата железа (II) и нитрата железа (III), приготовленные с использованием $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2.327 г) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.7652 г) соответственно. К образовавшемуся раствору приливали 180 мл 5%-ного водного раствора аммиака, после чего наблюдали образование черного осадка, который реагировал на внешнее магнитное поле.

Получение магнитного аэрогеля на основе оксида графита и наночастиц оксида железа. Водную эмульсию наночастиц Fe_3O_4 (объемом 18 мл и концентрацией 0.0465 моль/л) помещали в ультразвуковую ванну на 15 мин для дезагрегирования, затем смешивали с раствором ГО (объемом 20 мл и концентрацией 2 мг/мл) и добавляли воду (2 мл). Полученную водную эмульсию при помощи дозатора помещали в микротитрационный планшет, подвергали замораживанию, а затем проводили сублимационную сушку в сублиматоре Labconco 7948030 (США) при давлении 0.7 мбар в температурном интервале от -20 до $+20^\circ\text{C}$.

Исследование процессов сорбции. Для исследования эффективности сорбции образцы аэрогелей ГО и ГО/ Fe_3O_4 массой по 1 мг помещали в 50 мл раствора доксорубина с концентрацией 40 мг/л при перемешивании на магнитной мешалке. Через фиксированные промежутки времени проводили отбор проб раствора для определения оптической плотности и изменения концентрации доксорубина.

Методы исследования. Для регистрации спектров оптического поглощения растворов, содержащих доксорубин, использовали спектрофотометр УФ/Вид./БЛИК-диапазона Perkin-Elmer Lambda 950 (PerkinElmer, США).

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа LEO 912 AB Omega с катодом LaB6 (Carl Zeiss, Германия) исследовали микроструктуру и электронную дифракцию (длина камеры составляла

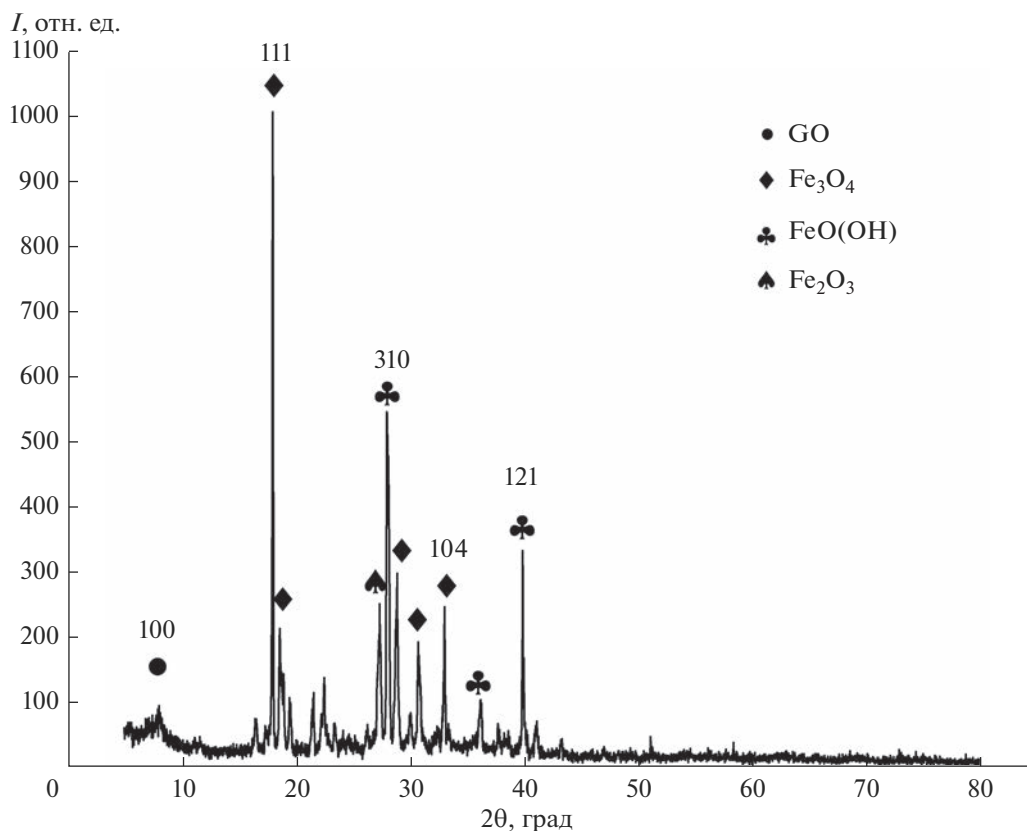


Рис. 1. Рентгенограмма аэрогеля GO/Fe₃O₄.

265 мм, в качестве стандарта использовали металлическое золото). Из результатов ПЭМ для Fe₃O₄ и аэрогеля GO/Fe₃O₄ оценивали распределение частиц по размерам.

Обработку проводили при помощи программного обеспечения Adobe Photoshop CS5.1 для выборки 150–200 частиц методом секущих хорд. Полученное распределение частиц по размерам аппроксимировали с помощью функции Гаусса.

Рентгенофазовый анализ проводили в пошаговом режиме в интервале углов $2\theta = 2^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° по 2θ при экспозиции 2 с на точку с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) с геометрией Брегга–Брентано с вращающимся анодом (излучение $\text{CuK}\alpha$). Для обработки рентгенограмм использовали стандартные пакеты программы WinXrow.

Намагниченность аэрогеля GO/Fe₃O₄ исследовали при $T = 293\text{ К}$ в диапазоне от -18000 до 18000 Э с использованием весов Фарадея.

Дзета-потенциал частиц определяли с использованием метода электрофоретического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano series (Malvern Instruments, США).

Пористость композитов оценивали по изотермам адсорбции–десорбции в атмосфере азота при 77 К на приборе Quantachrome Nova 4200e. Для оценки размера пор и их распределения по размерам изотермы были обработаны с использованием моделей БЭТ и БДХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование магнитного аэрогеля (GO/Fe₃O₄) исследовали с использованием рентгеновской дифракции (рис. 1). На рентгенограмме присутствуют рефлексы, характерные как для оксида графита ($2\theta = 8.05^\circ$), так и для Fe₂O₃ (104), Fe₃O₄ (111, 220), FeO(OH) (121, 310). Наличие примесных фаз оксидов железа не противоречит цели работы, поскольку Fe₂O₃ и FeO(OH) также обладают магнитными свойствами и могут быть использованы для создания магнитного аэрогеля на основе GO.

Согласно данным магнитных измерений, зависимость намагниченности насыщения $M(H)$, нормированной на массу образца, от поля для аэрогеля GO/Fe₃O₄ имеет узкую петлю гистерезиса, остаточная намагниченность мала, что свидетельствует об образовании суперпарамагнитных частиц оксида железа в нанокompозите (рис. 2).

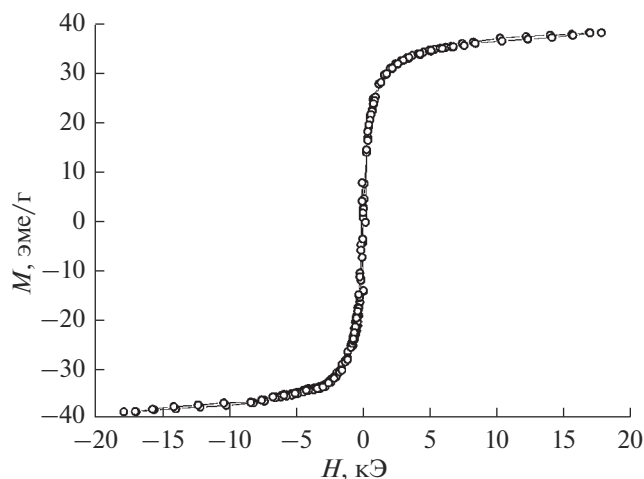


Рис. 2. Намагниченность аэрогеля GO/Fe₃O₄ в зависимости от внешнего магнитного поля.

Из данных, представленных на рис. 3, видно, что поверхность магнитного аэрогеля покрыта плотной оболочкой сферических наночастиц оксида железа. Средний размер частиц Fe₃O₄ составил 18 ± 2 нм (рис. 4).

Для получения градуировочной зависимости сорбции доксорубина (DOX) регистрировали оптические спектры поглощения водных растворов доксорубина с концентрациями: 10, 13.33, 20, 40, 66.67 мг/л. Из кривых зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов доксорубина видно, что максимум поглощения наблюдается при длине волны 480 нм, поэтому для дальнейших расчетов использовали

изменение интенсивности пика поглощения при длине волны 480 нм (рис. 5).

Для построения зависимости эффективности сорбции (W) от времени контакта сорбента с раствором доксорубина (τ) данные, полученные методом УФ- и видимой спектроскопии, пересчитывали по уравнению $W = \frac{A_0 - A}{A_0}$, где A_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени, A – оптическая плотность раствора в данный момент времени, пропорциональная концентрации доксорубина в растворе: $A = \alpha C$, где α – коэффициент пропорциональности, C – концентрация доксорубина. Аналогичным образом обрабатывали результаты всех экспериментов по сорбции.

На рис. 6 представлены зависимости эффективности сорбции доксорубина от времени для аэрогелей GO и GO/Fe₃O₄ с одинаковыми массами (1 г).

Из результатов, представленных на рис. 6, видно, что максимальная эффективность сорбции для аэрогеля, содержащего чистый GO, составляет 84%, а для магнитного GO/Fe₃O₄ – только 49%. Для аэрогеля из чистого оксида графита методом адсорбции азота были определены удельная площадь поверхности, которая составила 1289 м²/г, удельный объем пор, равный 1.53 см³/г, и средний радиус пор – 10.98 Å.

Наблюдаемое уменьшение эффективности сорбции магнитным аэрогелем связано с формированием плотной оболочки, образованной магнитными наночастицами, на поверхности оксида графита, что согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 3 и 4).

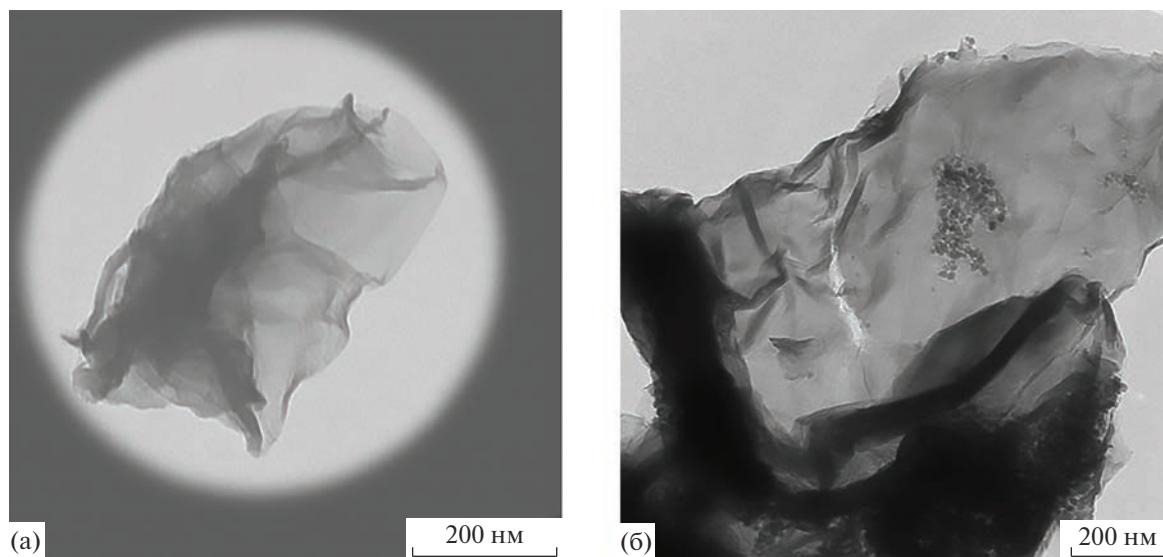


Рис. 3. Изображения ПЭМ аэрогелей GO (а), GO/Fe₃O₄ (б).

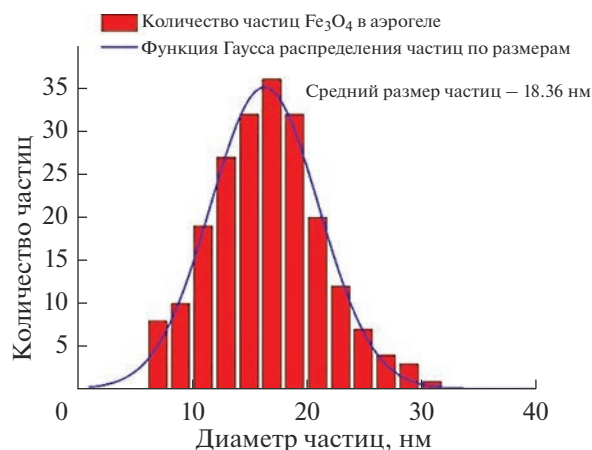
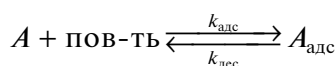


Рис. 4. Распределение частиц Fe_3O_4 по размерам в аэрогеле GO/ Fe_3O_4 .

В литературе для описания кинетики сорбции из жидких растворов используют два основных уравнения — псевдопервого и псевдовторого порядков [21]. В работе [21] на основе модели обратимой адсорбции Ленгмюра



было показано, что при большой начальной концентрации адсорбата кинетика адсорбции описывается уравнением псевдопервого порядка, а при малой — псевдовторого.

В данной работе в обоих случаях кинетическая кривая сорбции выходит на насыщение и хорошо описывается уравнением кинетики псевдопервого порядка

$$W(\tau) = W(\infty)(1 - e^{-k\tau}),$$

где k — эффективная константа скорости, которая прямо пропорциональна константе скорости адсорбции, но зависит также от константы равновесия адсорбции и начальной концентрации адсорбата.

Для чистого GO $k = 0.042 \pm 0.004 \text{ мин}^{-1}$, а для композита GO/ Fe_3O_4 $k = 0.083 \pm 0.018 \text{ мин}^{-1}$. Это означает, что для композита насыщение в таких же условиях наступает примерно в 2 раза быстрее, чем для чистого GO. Наличие повторного роста адсорбции после 100 мин свидетельствует об изменении механизма, однако эта область в данной работе не изучалась.

Для исследования зависимости эффективности сорбции от температуры раствора доксорубицина (концентрация 40 мг/л) провели серию экспериментов при температурах 25 и 40°C. В качестве сорбента использовали магнитный аэрогель состава GO/ Fe_3O_4 массой 5 мг. Данные, представ-

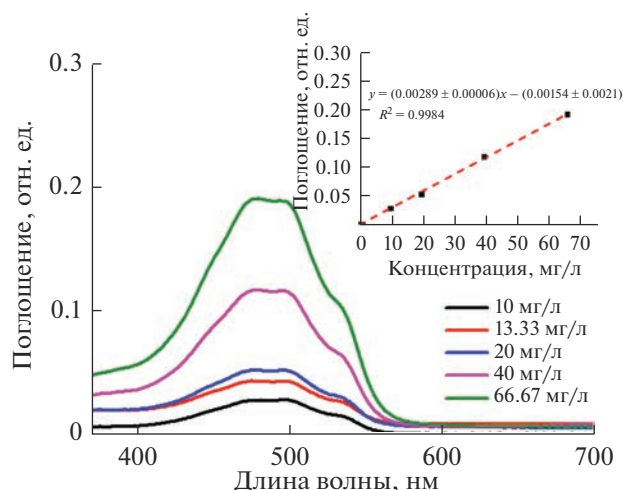


Рис. 5. Зависимости оптической плотности при разных концентрациях водных растворов доксорубицина; на вставке — калибровочная прямая для водных растворов доксорубицина.

ленные на рис. 7, свидетельствуют об экзотермическом характере процесса сорбции: максимальная эффективность сорбции при 25°C составила 95%, при 40°C — 60%.

Для исследования зависимости эффективности сорбции от pH водного раствора антибиотика эксперименты проводили в средах со значениями pH 3, 6 и 9. pH раствора доводили до необходимого значения с использованием растворов соляной кислоты или гидроксида натрия. Данные, представленные на рис. 8, свидетельствуют о том, что эффективность сорбции наибольшая при pH 3 (предельная сорбция — 98%). При pH 6 и 9 максимальная эффективность сорбции составляет 72 и 59% соответственно. Наибольшая эффективность сорбции при pH 3 может быть объяснена следующим образом. Аминогруппа доксорубицина протонируется и приобретает значительный положительный заряд, образовавшаяся положительно заряженная частица за счет электростатического взаимодействия удерживается окисленной поверхностью оксида графита, что позволяет матрице из углеродсодержащего аэрогеля сорбировать большее количество доксорубицина в кислой среде.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены эксперименты по определению дзета-потенциала водных растворов GO и доксорубицина при различных значениях pH (рис. 9).

Данные, представленные на рис. 9, подтверждают высказанное выше предположение о протонировании аминогрупп доксорубицина в кислой среде. Об этом свидетельствует появление положительного заряда на частицах антибиотика при уменьшении pH среды, дзета-потенциал доксо-

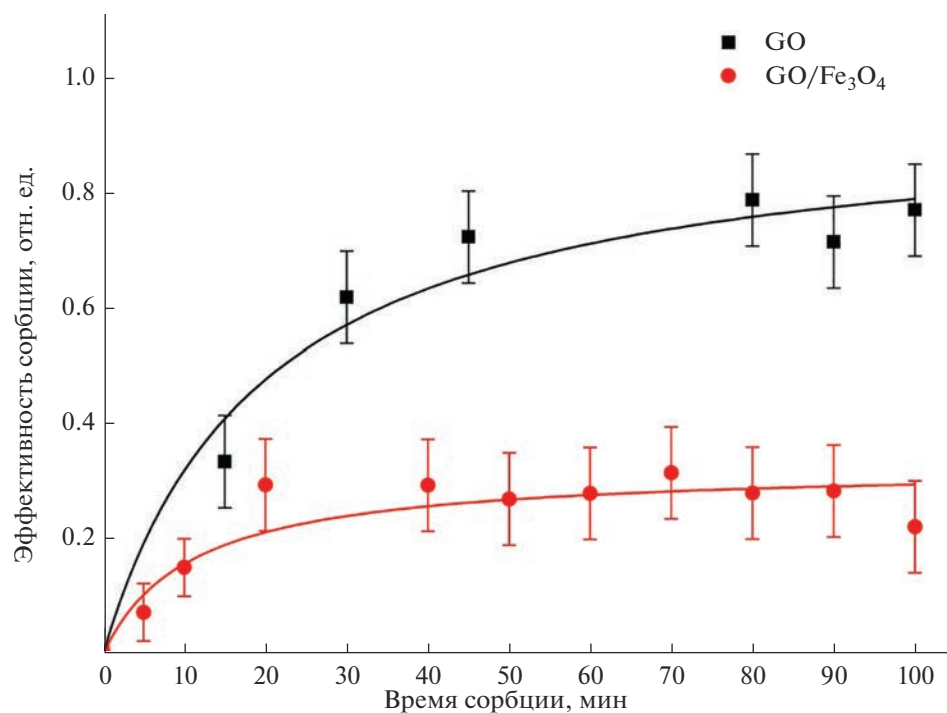


Рис. 6. Сравнение эффективности сорбции аэрогелей GO и GO/Fe₃O₄ ($m = 1$ г, $t = 25^\circ\text{C}$, pH 7).

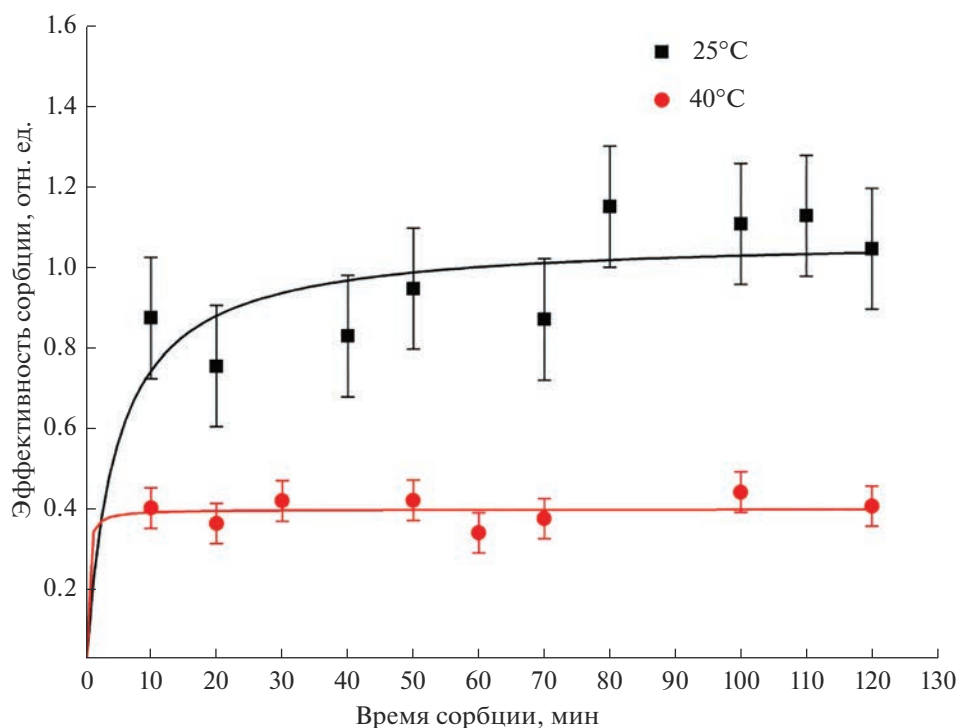


Рис. 7. Зависимости эффективности сорбции DOX магнитным наноккомпозитом GO/Fe₃O₄ при различных температурах.

рубицина достигает +5 мВ при pH 3. Отметим, что при уменьшении pH также происходит постепенное уменьшение отрицательного заряда на ча-

стицах GO (до –7 мВ при pH 3), однако наличие слегка уменьшенного отрицательного заряда на частицах аэрогеля не может препятствовать элек-

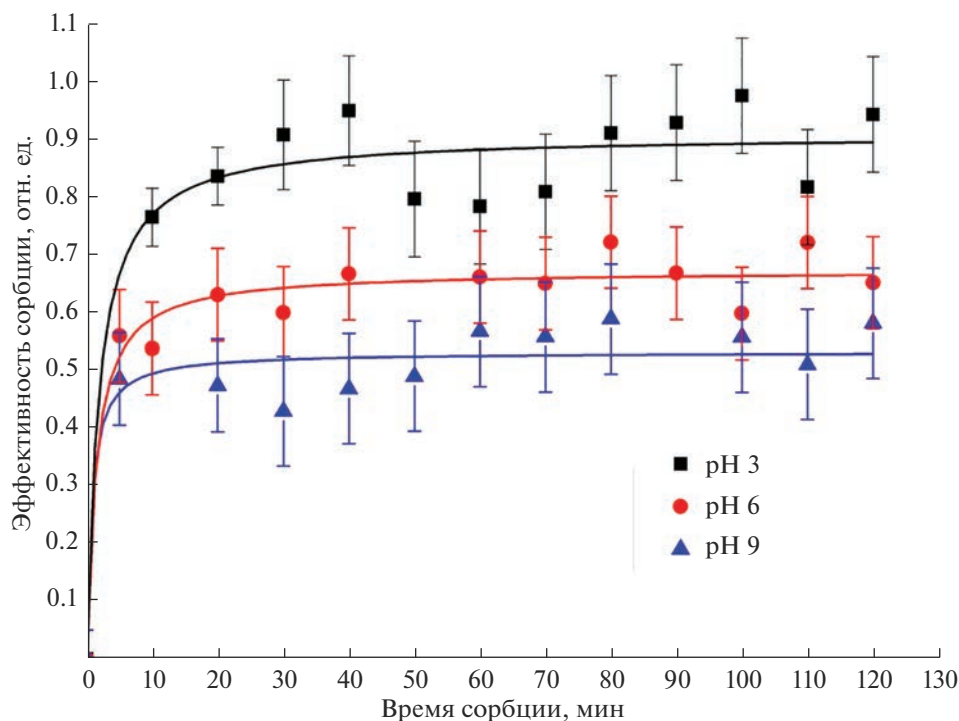


Рис. 8. Зависимости эффективности сорбции магнитным наноккомпозитом GO/Fe₃O₄ от pH раствора DOX.

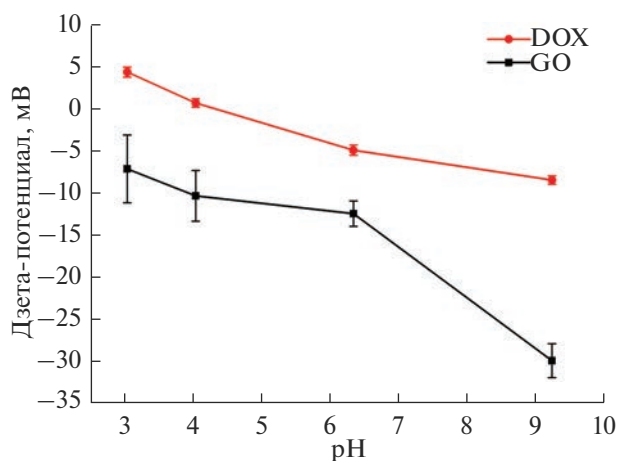


Рис. 9. Зависимости дзета-потенциала водных растворов GO и DOX от pH.

тростатическому взаимодействию с положительно заряженными частицами доксорубина.

Наши результаты позволяют предложить полученные магнитные аэрогели для использования не только в качестве сорбентов доксорубина из водных растворов, но и в качестве контейнеров для загрузки и доставки доксорубина в опухолевые ткани. Известно, что pH злокачественных опухолей составляет ≈ 5 , в результате проведенного исследования показано, что при таких зна-

чениях pH магнитный аэрогель будет эффективно сорбировать и удерживать лекарство, скоростью десорбции которого можно будет управлять при помощи локального изменения температуры, используя местный нагрев пораженных тканей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены аэрогели на основе чистого оксида графита и наноккомпозитов GO с суперпарамагнитными наночастицами оксидов железа. Показано, что аэрогель, состоящий из чистого оксида графита, демонстрирует более эффективную сорбцию доксорубина по сравнению с магнитным аэрогелем. Однако сорбент из чистого GO сложно удалять из реакционной среды после завершения процесса сорбции. Этих недостатков лишен магнитный аэрогель, который может быть легко извлечен из отработанного раствора при помощи внешнего магнитного поля. Процесс сорбции магнитным аэрогелем является экзотермическим: максимальная эффективность сорбции при 25°C составила 95%, при 40°C – 60%.

Установлено, что кинетическая кривая сорбции аэрогелей GO и GO/Fe₃O₄ выходит на насыщение и хорошо описывается уравнением кинетики псевдопервого порядка

$$W(\tau) = W(\infty)(1 - e^{-k\tau}),$$

где k – эффективная константа скорости; для чистого GO $k = 0.042 \pm 0.004 \text{ мин}^{-1}$, а для композита GO/Fe₃O₄ $k = 0.083 \pm 0.018 \text{ мин}^{-1}$.

Полученные магнитные аэрогели могут быть использованы в качестве как сорбентов доксорубина из водных растворов, так и контейнеров для загрузки и доставки доксорубина в опухолевые ткани.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда РФФ 22-29-00544.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petukhov D.I., Kapitanova O.O., Eremina E.A., Goodilin E.A. Preparation, Chemical Features, Structure and Applications of Membrane Materials Based on Graphene Oxide // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.001>
2. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite // *Philos. Trans. R. Soc. London.* 1859. V. 149. P. 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
3. Hongcai Gao, Hongwei Duan. 2D and 3D Graphene Materials: Preparation and Bioelectrochemical Applications // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 65 P. 404–419. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.10.067>
4. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. № 6. P. 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
5. Marciano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide // *ACS Nano.* 2010. V. 4. № 8. P. 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
6. Xu Jiang, Wenyue Pan, Zhili Xiong, Yixuan Zhang, Longshan Zhao. Facile Synthesis of Layer-by-Layer Decorated Graphene Oxide Based Magnetic Nanocomposites for β -Agonists/dyes Adsorption Removal and Bacterial Inactivation in Wastewater // *J. Alloys Compd.* 2021. № 870. P. 1–12.
7. Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Two-Stage Preparation of Magnetic Sorbent Based on Exfoliated Graphite with Ferrite Phases for Sorption of Oil and Liquid Hydrocarbons from the Water Surface // *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. № 116. P. 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.044>
8. Xiaowen Wang, Yuyuan Zhang, Rui Shan, Huawen Hu. Polydopamine Interface Encapsulating Graphene and Immobilizing Ultra-small, Active Fe₃O₄ Nanoparticles for Organic Dye Adsorption // *Ceram. Int.* 2021. № 47. P. 3219–3231. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.160>
9. Limei Cui, Xiaoyao Guo, Qin Wei, Yaoguang Wang, Liang Gao, Liangguo Yan, Tao Yan, Bin Du. Removal of Mercury and Methylene Blue from Aqueous Solution by Xanthate Functionalized Magnetic Graphene Oxide: Sorption Kinetic and Uptake Mechanism // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. № 439. P. 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.019>
10. Yu Wang, Yuhong Jin, Chenchen Zhao, Erzhuang Pana, Mengqiu Jia. Fe₃O₄ Nanoparticle/Graphene Aerogel Composite with Enhanced Lithium Storage Performance // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 1035–1042. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.127>
11. Fierascua I., Fistosca T., Baroia A.M., Brazdis R.I. Application of Magnetic Composites for the Removal of Organic Pollutants from Wastewaters // *Mater. Today: Proc.* 2019. V. 19. № 3. P. 910–916. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.001>
12. Еремина Е.А., Каплин А.В., Елисеев А.А., Сидоров А.В., Раджабзода Ш.С., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. Многофункциональные композиты на основе оксида графита, доксорубина и магнитных наночастиц для адресной доставки лекарств // *Рос. нанотехнологии.* 2018. Т. 13. № 3–4. С. 49–56.
13. Zonghua Wang, Chengfeng Zhou, Jianfei Xia, Brian Via, Yanzhi Xia, Feifei Zhang, Yanhui Li, Linhua Xia. Fabrication and Characterization of a Triple Functionalization of Graphene Oxide with Fe₃O₄, Folic Acid and Doxorubicin as Dual-Targeted Drug Nanocarrier // *Colloids Surf., B.* 2013. V. 106. P. 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.032>
14. Meng-Meng Song, Huai-Liang Xu, Jun-Xing Liang, Hui-Liu Xiang, Rui Liu, Yu-Xian Shen. Lactoferrin Modified Graphene Oxide Iron Oxide Nanocomposite for Glioma-Targeted Drug Delivery // *Mater. Sci. Eng., C.* 2017. V. 77. P. 904–911. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.309>
15. Yue Yang, Yanrong Zhao, Shihan Sun, Xueyu Zhang et al. Self-Assembled Three-Dimensional Graphene/Fe₃O₄ Hydrogel for Efficient Pollutant Adsorption and Electromagnetic Wave Absorption // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 73. P. 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.09.032>
16. Manman Ren, Mingzhi Yang, Weiliang Liu, Mei Li et al. Ultra-Small Fe₃O₄ Nanocrystals Decorated on 2D Graphene Nanosheets with Excellent Cycling Stability as Anode Materials for Lithium Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 194. P. 219–226. <https://doi.org/10.1039/c3nr01826a>
17. Jie-Ping Fana, Bing Zhenga, Yu Qina, Dan Yanga et al. A Superparamagnetic Fe₃O₄-Graphene Oxide Nanocomposite for Enrichment of Nuciferine in the Extract of *Nelumbinis Folium* (Lotus leaf) // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 364. P. 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.160>
18. Yong Li, Ruofang Zhang, Xike Tian, Chao Yang et al. Facile Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles Decorated on 3D Graphene Aerogels as Broad-Spectrum Sorbents for Water Treatment // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 369. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.019>
19. Yu Wang, Yuhong Jin, Chenchen Zhao, Erzhuang Pan et al. Fe₃O₄ Nanoparticle/Graphene Aerogel Composite with Enhanced Lithium Storage Performance // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 458. P. 1035–1037. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.127>
20. Nur Hidayati Othman, Nur Hashimah Alias, Munawar Zaman Shahrudin, Noor Fitrah Abu Bakar et al. Adsorption Kinetics of Methylene Blue Dyes onto Magnetic Graphene Oxide // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 2803–2811. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.024>
21. Azizian S. Kinetic Models of Sorption. A Theoretical Analysis // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 276. № 1. P. 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>

УДК 661.931,544.478.023.5

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР α -Fe₂O₃

© 2023 г. А. П. Демиров¹, *, И. В. Блинков¹, Д. С. Белов¹,
Н. С. Козлова¹, Е. В. Забелина¹, В. М. Касимова¹, В. Г. Костишин¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: apdemirov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

В работе исследованы фотоэлектрохимические и фотокаталитические свойства пористых материалов на основе полых микросфер α -Fe₂O₃, характеризующихся наличием оборванных магнитных связей Fe–O–Fe, обусловленных повышенной концентрацией вакансий на границе стенка/закрытая пора. С использованием данного порошка шликерно-обжиговым методом при температуре изотермической выдержки 400°C были получены две серии пленочных образцов, нанесенных на стекло с токопроводящим слоем из суспензий двух составов: водный раствор Fe(NO₃)₃ + полые микросферы α -Fe₂O₃ (серия 1) и водный раствор Fe(NO₃)₃ + полиэтиленгликоль + полые микросферы α -Fe₂O₃ (серия 2). Установлено, что пленки серии 2 имеют структуру с пространственно разделенными частицами различной дисперсности: наночастицы α -Fe₂O₃/полые микросферы α -Fe₂O₃, а пленки серии 1 преимущественно состоят из полых микросфер, объединенных “шейками”, формирующимися в процессе термической обработки. Толщина пленок серии 2 составляла порядка 2 мкм, а серии 1 – 4 мкм. Структурные различия пленок двух серий оказывают существенное влияние на оптические свойства материала. Пленка серии 2 ($3.50 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$) имеет примерно в 2 раза больший коэффициент поглощения света в диапазоне длин волн 350–1500 нм в сравнении с пленкой серии 1 ($1.75 \times 10^5 \text{ м}^{-1}$). Исследование фотоэлектрохимических свойств в водном растворе 0.1 М КОН показало, что потенциал начала анодной реакции для пленки серии 2 составил 0.87 В vs. Ag/AgCl, а для серии 1 – 0.97 В vs. Ag/AgCl. Для обеих пленок наблюдалось нетипичное увеличение плотности тока при длительном освещении светом при потенциале 1 В vs. Ag/AgCl, вызванное формированием на поверхности фотоанода Fe(IV). Фотокаталитические свойства материалов оценивались по скорости деградации метиленового синего. Константы скорости реакции (k) составили 0.015 и 0.018 мин^{–1} для пленок серий 1 и 2 соответственно против k для реакции без фотокатализатора $2.8 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Ключевые слова: α -Fe₂O₃, пленки, полые микросферы, фотокатализ, фотоанод

DOI: 10.31857/S0002337X2303003X, **EDN:** YQLWSA

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, способные превращать энергию солнечного света в химическую (фотокатализаторы), имеют перспективы использования в самых различных областях [1–6].

Протекание фотокаталитической реакции на поверхности материала определяется способностью адсорбировать соответствующий радикал на поверхности фотокатализатора, положениями потолка валентной зоны и дна зоны проводимости полупроводника относительно потенциала окислительно-восстановительной реакции (ОВР). Для реализации фотокаталитической реакции потенциал ОВР должен находиться в запрещенной зоне материала. При фотокаталитических реакциях разложения органических загрязнений в воде и анодной

реакции для получения водорода фотоэлектрохимическим методом важное значение имеет реакция выделения кислорода [7–9]. Положения запрещенной зоны наиболее изученных фотокаталитических материалов относительно потенциала этой реакции при pH 7 приведены на рис. 1.

Первые работы в области исследования фотокатализа и фотоэлектрохимических процессов связаны с использованием TiO₂ в качестве фотокатализатора [10, 11]. Главным недостатком данного материала является достаточно широкая запрещенная зона (3.2 эВ), что обуславливает низкую адсорбционную способность по отношению к солнечному свету. Данное соединение способно поглощать только 5% от всей энергии солнечного света. Кроме того, такая широкая запрещен-

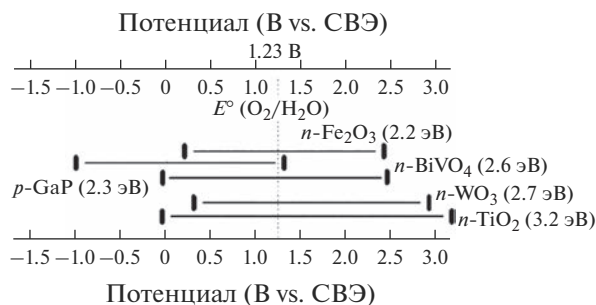


Рис. 1. Положения валентной зоны и зоны проводимости для наиболее популярных фотокатализаторов относительно потенциала ОВР O_2/H_2O .

ная зона приводит к высокой рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [12].

Оксид вольфрама (WO_3) обладает меньшей в сравнении с TiO_2 шириной запрещенной зоны, следовательно, способен поглощать солнечный свет в видимом диапазоне (до 500 нм) и имеет большую подвижность электронов ($12 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для WO_3 и $0.3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для TiO_2). К недостаткам данного материала относят быструю рекомбинацию заряда и высокое сопротивление переносу заряда [13].

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$) характеризуется рядом существенных преимуществ в сравнении с приведенными выше материалами, использующимися в качестве фотокатализаторов: запрещенная зона (2.1–2.3 эВ) позволяет поглощать солнечный свет в широком диапазоне длин волн (до 600 нм) [14], нетоксичен, его концентрация в земной коре относительно высока. Однако данный материал обладает низкой электропроводностью (10^{-14} См/см^2), короткой длиной диффузии носителей заряда (2–4 нм), низким коэффициентом поглощения солнечного света [15].

Для устранения указанных недостатков используются методы, способствующие изменению структуры и состава. В частности, увеличение электропроводности в $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ достигается за счет легирования переходными металлами [16]. Наряду с легированием одним из путей улучшения проводимости $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, по мнению ряда исследователей, является генерация кислородных вакансий в оксидах, которые создают дополнительные локальные уровни ниже дна зоны проводимости. Вместе с тем вопрос о влиянии кислородных вакансий на эффективность фотокаталитических реакций при разложении органических загрязнений и получении водорода фотоэлектрохимическим методом в настоящее время остается дискуссионным [17]. С одной стороны, донорные примеси увеличивают концентрацию носителей заряда [18], а с другой — являются центрами рекомбинации фотогенерированных дырок [19].

Вероятно, максимально достижимая эффективность оксидных фотокатализаторов путем введения кислородных вакансий в материал определяется их концентрацией и нахождением в объеме или на поверхности материала.

Авторам [20] за счет бомбардировки ионами азота удалось сформировать кислородные вакансии на поверхности пленки, состоящей из массива наностержней $\alpha\text{-Fe}_2O_3$. Это позволило повысить эффективность разделения заряда с 1.1 до 2.2% и эффективность переноса заряда с 8.7 до 15.2%.

Авторы [21] исследовали фотоэлектрохимические свойства пленок, полученных на основе мезокристаллов $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (агломератов наночастиц с предпочтительной взаимной ориентацией). В данной структуре на границе двух наночастиц реализуется повышенное содержание кислородных вакансий. Пленка толщиной 1.5 мкм демонстрировала крайне низкий потенциал начала реакции (0.74 В относительно стандартного водородного потенциала) и концентрацию носителей заряда порядка 10^{20} см^{-3} . Очевидно, что кислородные вакансии в данном случае находились в объеме пленки.

Увеличить коэффициент поглощения пленок можно за счет наноструктурирования. Однако скорость фотокаталитической реакции определяется не только количеством поглощенной энергии, эффективностью разделения фотогенерированных носителей заряда и их временем жизни, но и площадью реакционной поверхности. Площадь границы раздела материал/электролит определяется в т. ч. его смачиваемостью. При этом следует учитывать, что наноструктурные пленки гематита демонстрируют супергидрофобные свойства в результате возникновения состояния Касси [22, 23]. Таким образом, переход к наноструктурным материалам приводит к увеличению коэффициента поглощения солнечного света, но снижению площади реакционной поверхности. Данный недостаток может быть устранен за счет создания микропор в пленочном материале на поверхности, контактирующей с электролитом. Это может быть достигнуто использованием полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ при формировании таких материалов. Так, применение этого порошка в качестве фотокатализатора позволяет увеличить скорость реакции разложения метиленового синего (МС) (по фотореакции Фентона) до значений порядка $8 \text{ г}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ при воздействии на суспензию видимым светом [24]. Наблюдаемые повышенные фотокаталитические свойства, вероятно, связаны с заключенной внутри микросферы порой, которая обеспечивает увеличенное содержание кислородных вакансий на границе закрытая пора/стенка, описываемое формулой Гиббса–Томпсона [25]. Повышенная концентрация кислородных вакансий может снижать уровень дна зоны проводимости, поэтому градиентное распределение кислород-

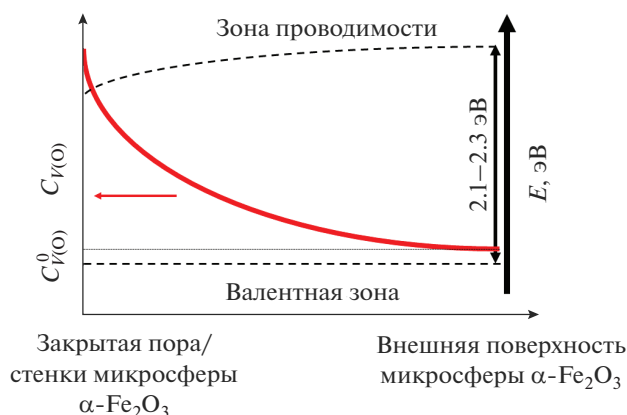


Рис. 2. Схематическое изображение распределения кислородных вакансий в объеме стенки полый микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и влияние концентрации кислородных вакансий на положение дна зоны проводимости ($C_{V(O)}$ — концентрация кислородных вакансий, $C_{V(O)}^0$ — равновесная концентрация кислородных вакансий).

ных вакансий в полый стенке микросферы может увеличивать эффективность разделения носителей заряда (электрону энергетически выгодно “стекать” к закрытой поре) (рис. 2). Вместе с тем, к недостаткам полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно отнести относительно узкий диапазон длин волн (от 500 до 700 нм), в котором наблюдается высокий коэффициент поглощения [26].

На сегодняшний день в научной литературе отсутствуют данные о создании пленочных материалов на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Расширение диапазона поглощения такой пленки может быть достигнуто введением в структуру материала наночастиц. Причем если создать материал с пространственным распределением частиц по размерам (рис. 3), то удастся обеспечить высокую поглощательную способность, увеличенную площадь поверхности реакции при повышенной электропроводности и эффективность разделения носителей заряда.

Целью данной работы является исследование оптических и фотокаталитических свойств пленок с пространственно разделенными наночастицами и полыми микросферами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены методом спрей-пиролиза из 10%-ного водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при температуре в реакторе 1000°C . Микросферы отжигались в течение 3 ч при температуре 500°C с целью удаления остаточного содержания нитрата.

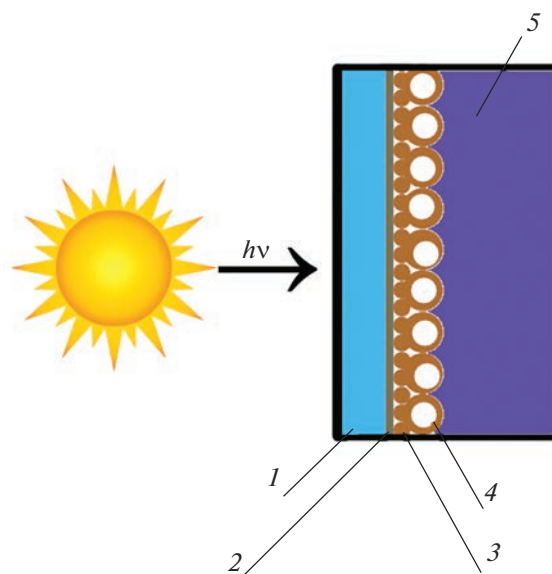


Рис. 3. Схема предлагаемого фотокатализатора на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 — стекло, 2 — токопроводящий слой (FTO), 3 — слой наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 4 — слой полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 5 — электролит).

Пленочные образцы двух серий были получены из суспензий двух составов. Первый состав содержал 20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соотношении 2/3 по массе, а во второй добавлялся полиэтиленгликоль (ПЭГ-4000), соотношение компонентов в этой суспензии составляло 12/7/1 (20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /ПЭГ). Суспензия по поверхности подложки распределялась ракелем. В качестве подложки использовались стекла с токопроводящим слоем FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) размером 3×3 см. Подложки с распределенной по поверхности суспензией отжигались при температуре 400°C в течение 30 мин, скорость нагрева составляла $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждение образцов осуществлялось в печи.

Поверхность полых частиц, пленок и их изломов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Vega Tescan 3 (Чехия).

Фазовый состав исходных порошков и получаемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре “Дифрей-401” (Россия) (CrK_α -излучение).

Мессбауэровские спектры для полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снимались на спектрометре Ms-1104 Em (Россия), работающем в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре. Источником γ -излучения служил $\text{Co}57$ в матрице родия. Изомерный химический сдвиг рассчитывался от-

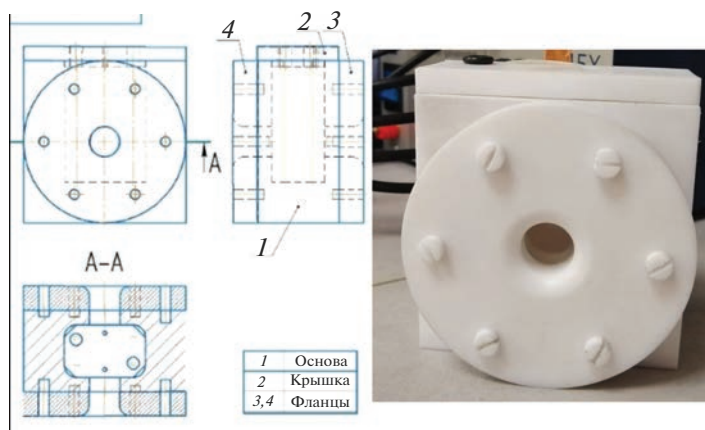


Рис. 4. Эскиз и фотография ячейки для электрохимических и фотоэлектрохимических исследований.

носителю α -Fe. Использовались порошковые пробы крупностью 0.05–0.07 мм. Обработка спектров проводилась по программе Univem Ms.

Оптические свойства пленок исследовали путем измерений коэффициентов диффузного отражения и пропускания методом фотометрии на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR (США) с приставкой UMA в диапазоне длин волн от 200 до 2000 нм.

Электрохимическое и фотоэлектрохимическое поведение исследовалось в специально изготовленной трехэлектродной ячейке (рис. 4) с использованием потенциостата-гальваностата PX-45 (Россия). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl (3 М KCl)), а вспомогательным электродом – графитовый стержень. В качестве электролита использовался водный раствор 0.1 М КОН.

Фотокаталитическую способность образцов определяли по реакции деградации МС. Для этого приготавливался водный раствор с концентрацией МС 20 мг/л, в реактор с образцом помещали 20 мл раствора. После выдержки 30 мин в реактор добавляли 0.1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и затем реактор освещался. Относительная концентрация МС определялась по отношению интенсивностей пиков в области 650 нм спектров поглощения света растворов МС. Спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра UV mini-1240, Shimadzu (Япония).

В качестве источника света для определения фотоэлектрохимических и фотокаталитических свойств использовалась LED-лампа мощностью 100 Вт с преобладающей длиной волны 450 нм (рис. 5), расстояние до ячейки-реактора составляло 15 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и состав полых микросфер α -Fe₂O₃. Полученные полые микросферы α -Fe₂O₃ (рис. 6а) имели средний диаметр ~970 нм при толщине стенки ~300 нм (рис. 6б). Пики на дифрактограмме полых микросфер соответствуют фазе α -Fe₂O₃ (рис. 7).

На рис. 8 приведен месбауэровский спектр полученных микросфер α -Fe₂O₃, который был разложен на два секстета: С1 и С2. Согласно полученным параметрам (табл. 1), секстет С1 полностью совпадает с параметрами α -Fe₂O₃ [27, 28]. Секстет С2 также относится к α -Fe₂O₃, но с меньшим магнитным полем на ядрах Fe⁵⁷ (490 против 514 кЭ), а также большей шириной резонансных линий (0.58 против 0.29 мм/с). Это может быть объяснено оборванными магнитными связями Fe–O–Fe, возникающими вследствие повышенной концентрации кислородных вакансий на границе закрытая пора/стенка микросферы. Угол Θ , характеризующий ориентацию магнитных моментов и вектор распространения γ -излучения в спектрометре, составил 54.8°, что согласуется со слабым ферромагнетизмом образца с углом Θ , близким к 55°.

Морфология и фазовый состав пленок на основе полых микросфер α -Fe₂O₃. На рис. 9 приведены СЭМ-изображения поверхностей полученных пленок. Их когезионная прочность обеспечивается за счет формирования “шеек”, образующихся при термической обработке суспензий. В пленке, получаемой из суспензии 1, без ПЭГ, “шейки” явно имеют меньшую площадь поперечного сечения (рис. 9а), чем в пленке, полученной из суспензии 2 (рис. 9б). Средняя толщина получаемых пленок составила 4 мкм (рис. 10а) и 2 мкм (рис. 10б) при использовании суспензий 1 и 2 соответственно.

Образование “шеек” связано с формированием капель водного раствора нитрата железа в области контакта полых микросфер, что обусловлено поверхностным натяжением капли, и последу-

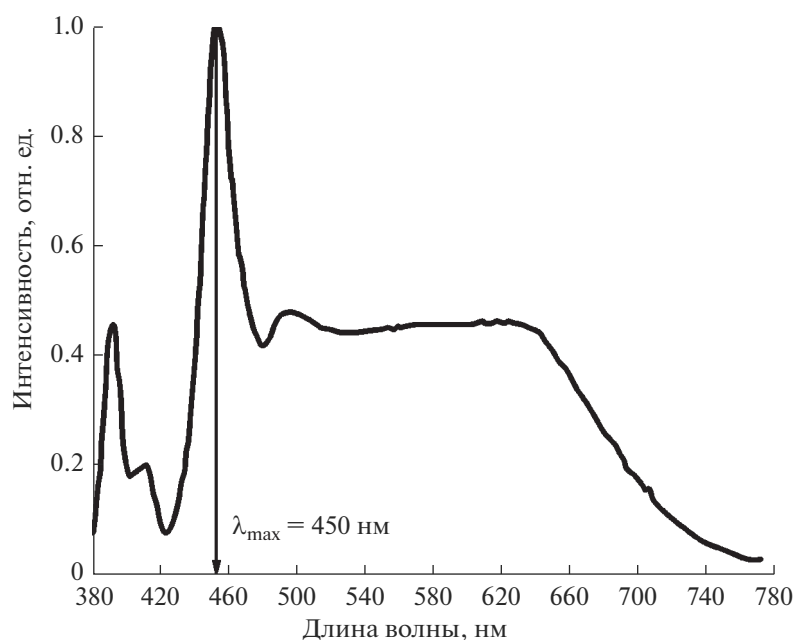


Рис. 5. Спектр излучения источника света.

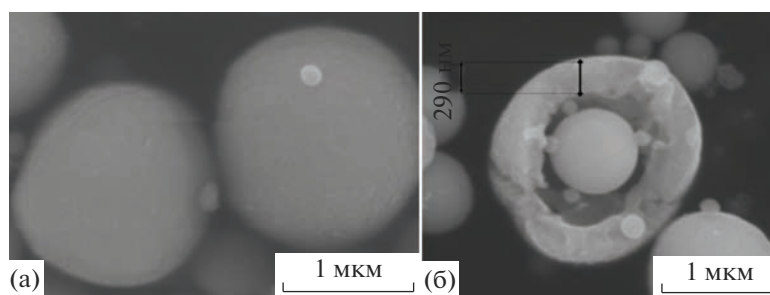
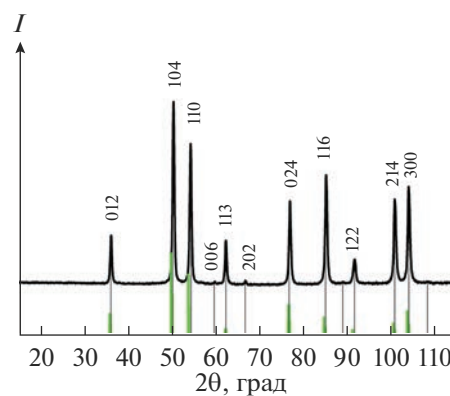


Рис. 6. СЭМ-изображения полых микросферы, полученной методом спрей-пиролиза.

ющим термическим разложением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ на воздухе, приводящим к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Добавление 5 мас. % ПЭГ (серия 2) в суспензию и увеличение содержания водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до 60 мас. % позволяет получить на поверхности подложки нанодисперсный слой (рис. 9б). Формирование нанодисперсного слоя обуславливается уменьшением поверхностной энергии на границе раздела за счет добавления поверхностно-активного вещества — ПЭГ [29]. Увеличение диаметра “шейки” в пленках серии 2 может быть связано с большей вязкостью суспензии. Это приводит к росту диаметра капли раствора нитрата железа в области контакта полых микросфер. В пленках, полученных из суспензий без ПЭГ, наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ преимущественно располагаются в области контакта подложки и полых субмикронных частиц, обеспечивая адгезию между ФТО и пленкой на основе полых субмикросфер. В этих областях наблюдается наибольшая площадь

контакта капли раствора нитрата железа с твердой поверхностью. Это снижает энергию, затрачиваемую на образование поверхности зародыша новой фазы.


 Рис. 7. Дифрактограмма полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

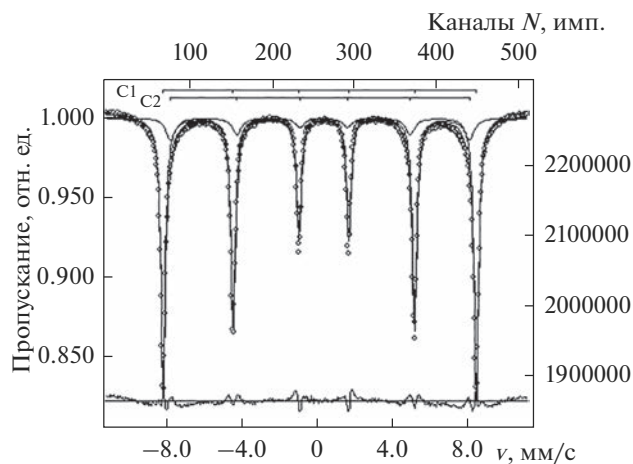


Рис. 8. Мессбауэровский спектр полых микросфер α - Fe_2O_3 , полученных методом спрей-пиролиза.

Таким образом, использование суспензии с ПЭГ позволяет формировать пленки со структурой, подобной приведенной на рис. 2.

Межплоскостные расстояния, рассчитанные из дифрактограмм пленок (рис. 11), соответствуют фазам α - Fe_2O_3 и SnO_2 . Оксид олова является основой токопроводящего слоя, нанесенного на стекло.

Оптические свойства пленок. На основании спектров диффузного пропускания и отражения определены зависимости коэффициента поглощения от длины волны (рис. 12). Видно, что поглощение пленки серии 2 (с ПЭГ) в сравнении с пленкой серии 1 примерно в два раза больше в диапазоне длин волн видимого света.

Наблюдаемые на рис. 12 адсорбционные пики соответствуют указанным d - d -переходам (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$) и двойному переходу (${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$) [26, 30]. Пик, наблюдаемый при 1200 и 1500 нм для пленок серий 1 и 2 соответственно, вероятно, вызван множественными переходами [30]. Для серии 2 адсорбционные пики при 352, 415 и 507 нм заметны более отчетливо, чем для серии 1. Это связано с наличием слоя из наночастиц в пленках

серии 2, для которых характерны указанные выше пики [30]. Пик при ~ 700 нм, наблюдаемый в пленках обеих серий, характерен для полых субмикросфер α - Fe_2O_3 [30]. Таким образом, представленные спектры поглощения показывают, что структура с пространственным распределением наночастиц и полых микросфер α - Fe_2O_3 обладает большей поглощательной способностью в видимом диапазоне света, чем пленка на основе полых микросфер.

Фотоэлектрохимическое поведение пленок. На рис. 13 приведены вольтамперограммы пленочных образцов серий 1 и 2. Видно, что потенциал начала анодной реакции для пленок серии 2 (с ПЭГ) на 100 мВ ниже, чем для пленок серии 1. При этом полученные значения потенциала начала анодной реакции на исследуемых образцах (0.97 и 0.87 В vs. Ag/AgCl) в темноте (рис. 13) ниже, чем типичные для пленок α - Fe_2O_3 (1.1–1.5 В vs. Ag/AgCl [31, 32]).

На рис. 14 приведено изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов, свидетельствующее о генерации основных (электронов) и неосновных (дырок) носителей заряда и их движении в объем материала и к поверхности соответственно под действием поля обедненного слоя. Увеличение изменения потенциала разомкнутой цепи ($\Delta V_{\text{р.ц}}$) увеличивает эффективность фотоэлектрохимического элемента [11, 33]. Для пленок серий 1 и 2 эти значения составили 191 и 239 мВ соответственно при типичных значениях порядка 120–150 мВ [34, 35]. Бóльшее значение $\Delta V_{\text{р.ц}}$ для пленок серии 2 объясняется повышенным коэффициентом поглощения в диапазоне длин волн источника солнечного света (от 380 до 740 нм).

При потенциостатических фотоэлектрохимических исследованиях в пассивной области (0.5 В vs. Ag/AgCl) пленочные образцы демонстрируют классическое поведение для фотоанода. При освещении пленок при постоянном потенциале наблюдаются резкое увеличение плотности тока, а затем его плавное снижение, вызванное низкой кинетикой анодной реакции, и стабилизация (рис. 15). При выключении источника света значения резко возвращались к исходным.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры порошка α - Fe_2O_3 , полученного методом спрей-пиролиза

Компонента спектра	δ , мм/с	Δ , мм/с	$H_{\text{эф}}$, кЭ	S , отн. %	Γ , мм/с
C1(Fe^{3+}) _{VI}	0.37	–0.21	514	86	0.29
C2(Fe^{3+}) _{VI}	0.37	–0.18	490	14	0.58

Примечание. δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, $H_{\text{эф}}$ – магнитное поле, S – площадь компоненты, Γ – ширина линии.

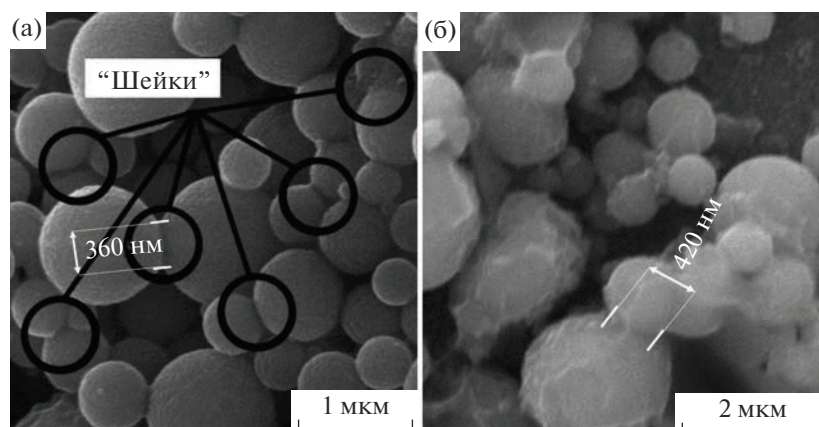


Рис. 9. СЭМ-изображения поверхности пленки серий 1 (а) и 2 (б).

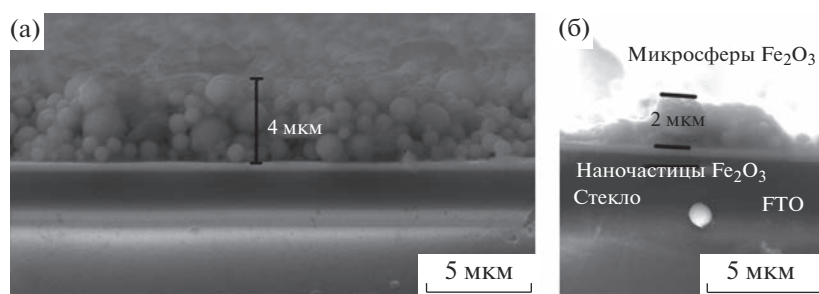


Рис. 10. СЭМ-изображения излома пленки серий 1 (без ПЭГ) (а) и 2 (с ПЭГ) (б).

При постоянном потенциале 1 В vs. Ag/AgCl и длительном освещении потенциостатические кривые демонстрируют нетипичное фотоэлектрохимическое поведение образцов (рис. 16). В начальный момент включения источника света плотность тока резко увеличивается на 100–60 мкА/см², что можно связать непосредственно с фотоэффектом. Данное резкое увеличение, как правило, обусловлено переносом заряда лиганд–металл. Дальнейшее увеличение плотности тока после освещения фотоанода не может быть связано с данным переносом заряда, поскольку время жизни фотогенерированных дырок и электронов составляет порядка 10^{−6}–10^{−7} с. Это явление может быть объяснено генерацией дырок второго типа, обусловленной переносами заряда ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, что может приводить к реакции [36]



О возможности образования Fe(IV) и Fe(V) на поверхности гематита также сообщалось в [37–39]. Эффект длительного роста плотности тока был также обнаружен в фотоаноде Fe₂TiO₅/Fe₂O₃ [40]. Вместе с тем отмечается, что Fe(IV) является “ловушкой” для фотогенерированных электронов в недопированных фотоанодах α-Fe₂O₃. Как

уже отмечалось, полые субмикросферы имеют большую концентрацию кислородных вакансий на задней стенке (границе закрытая пора/стенка субмикросферы). Эта особенность обуславливает снижение уровня дна зоны проводимости и, следовательно, повышает эффективность разделения заряда. Таким образом, фотогенерированные

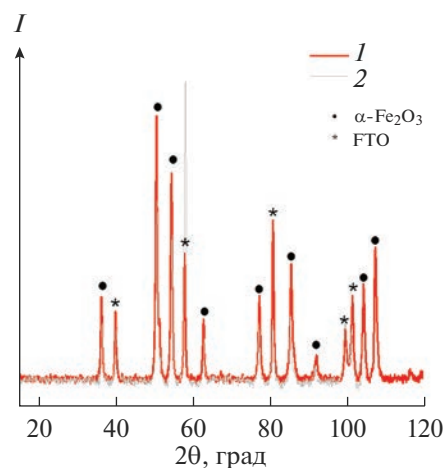


Рис. 11. Дифрактограммы пленок серий 1 и 2.

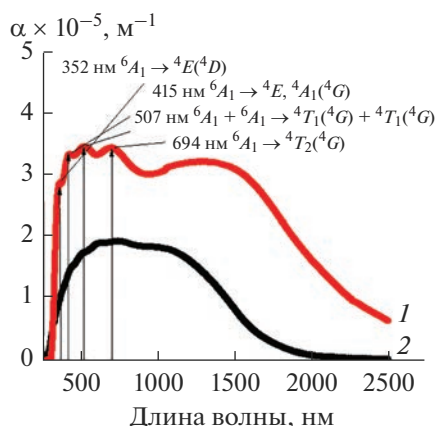


Рис. 12. Зависимости коэффициента поглощения от длины волны для пленок серий 1 и 2.

электроны диффундируют к задней стенке частицы и не попадают в “ловушку”, что повышает вероятность протекания реакции (1).

Части кривой, полученные при освещении и после отключения источника света, могут быть описаны уравнением

$$i = a \exp(-\tau/b) + i_0, \quad (2)$$

где a , b , i_0 — “подгоночные” коэффициенты, i — плотность фототока (мА/см²), τ — время (с).

Параметры функции приближения приведены в табл. 2 и 3.

Основываясь на том, что увеличение плотности тока после 1 мин освещения связано исключительно с образованием Fe(IV), ускоряющим анодную реакцию, и что плотность тока увеличивается линейно с концентрацией Fe(IV) на поверхности, и допуская, что данная реакция пер-

вого порядка, т.е. кинетическая кривая инвариантна, можно предположить, что уравнение (2) описывает кинетику реакции $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(IV)}$. Тогда параметры имеют следующий физический смысл: $(i - i_0)$ — эквивалент начальной концентрации Fe(IV); a — эквивалент конечной концентрации Fe(IV); $1/b$ — эквивалент константы скорости химической реакции; эквивалент константы скорости прямой химической реакции $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(IV)}$ равен $8 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$, а обратной — 2×10^{-4} . Эта разница может быть связана с большей энергией активации реакции $\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ по сравнению с реакцией $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(IV)}$.

Фотокаталитическое поведение пленок в процессе разложения МС. Фотокаталитическая активность образцов оценивалась по реакции разложения МС. Спектры поглощения водного раствора МС имеют линейную зависимость с концентрацией МС: при уменьшении концентрации МС интенсивность пика поглощения в области 650 нм уменьшается. Все образцы демонстрируют фотокаталитическую активность (рис. 17а, 17б). После 140 мин реакции степень деградации $((C_0 - C)/C_0 \times 100\%)$ составила более 90% для всех образцов. Кинетика данной реакции подчиняется кинетической модели Ленгмюра–Хиншельвуда и описывается уравнением [41, 42]

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau, \quad (3)$$

где C — концентрация МС в момент времени τ , C_0 — начальная концентрация МС, τ — время, k — константа скорости реакции.

При построении графика в координатах $\ln(C_0/C) - \tau$ может быть оценена константа скорости реакции k (рис. 17в). Из графика видно, что константы скорости реакции составили 0.015 и 0.018 мин⁻¹ для пленок серий 1 и 2 при воздей-

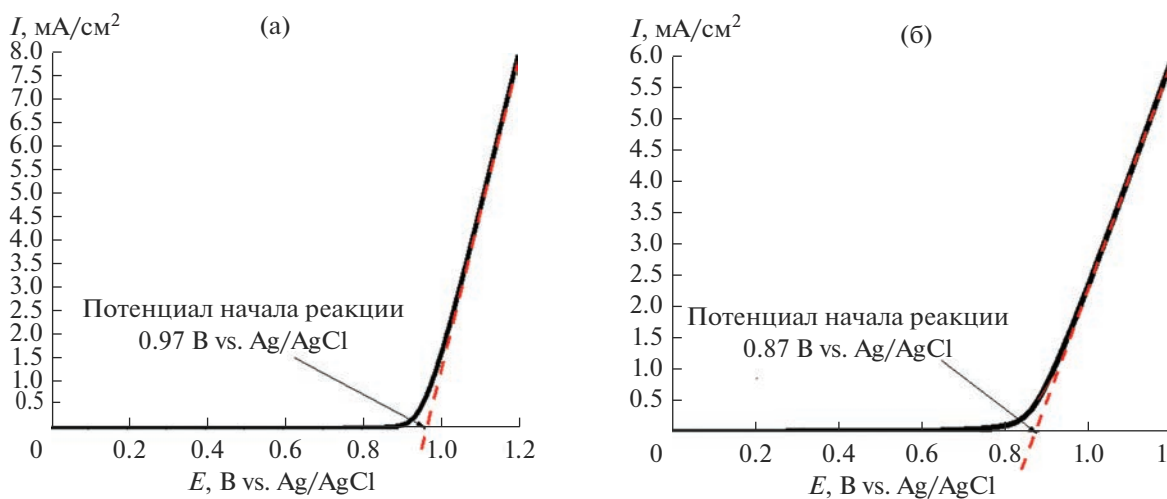


Рис. 13. Вольтамперограммы для пленочных образцов серий 1 (а) и 2 (б) при скорости развертки 20 мВ/с в темноте.

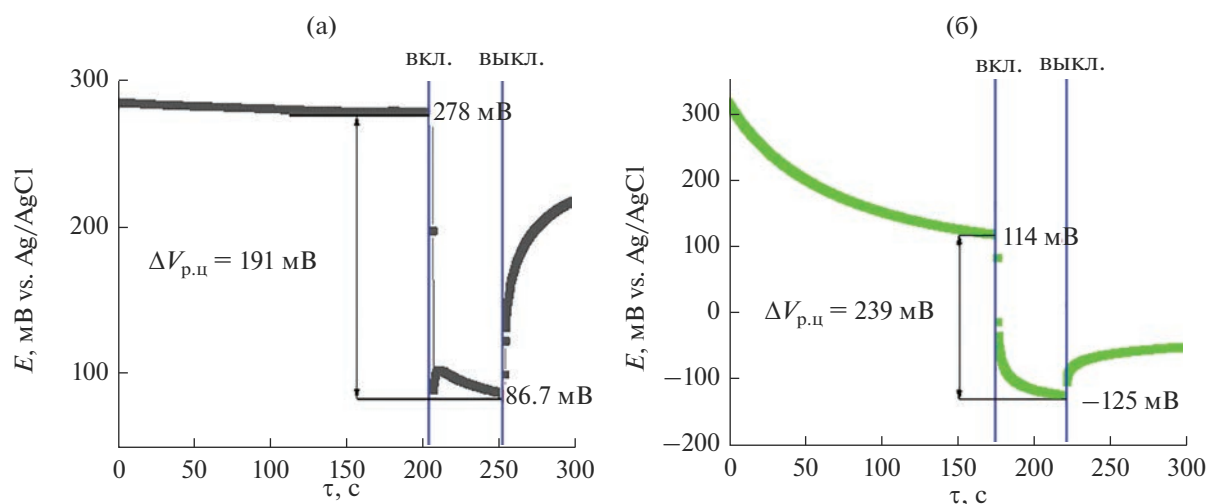


Рис. 14. Изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении пленочных образцов серий 1 (а) и 2 (б) (момент включения и выключения источника света обозначен метками вкл. и выкл.).

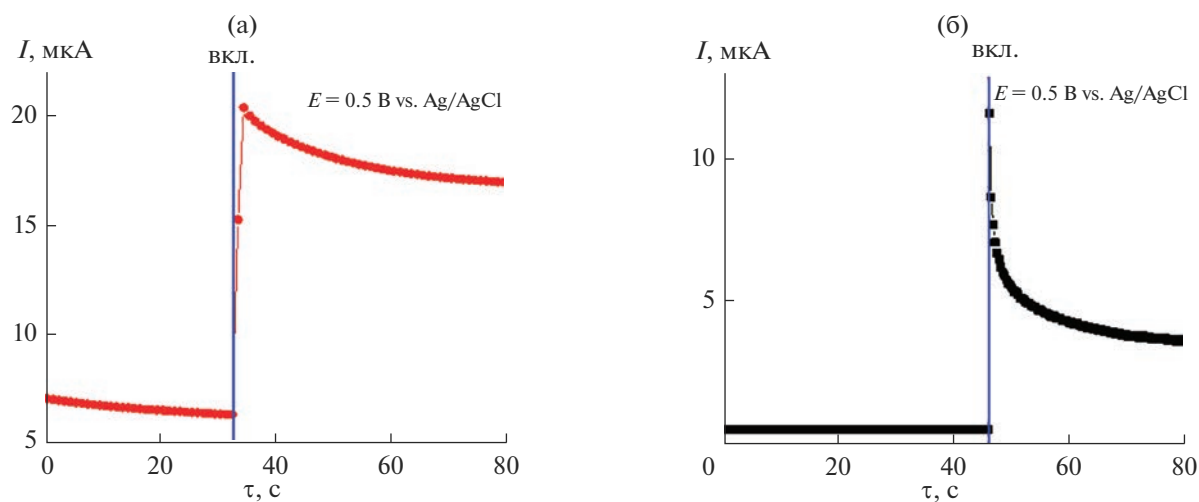


Рис. 15. Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении пленок серий 1 (а) и 2 (б) при 0.5 V vs. Ag/AgCl (отметка вкл. обозначает момент включения источника света).

Таблица 2. Параметры функции приближения для части кривой, снятой при освещении

Серия	i_0	a	b	Сумма квадратов отклонений
1	2.04	– 1.13	7230	6×10^{-3}
2	2.58	– 2.12	12055	8×10^{-3}

Таблица 3. Параметры функции приближения для части кривой, снятой после выключения источника света

Серия	i_0	a	b	Сумма квадратов отклонений
1	1.06	38.38	4214	6×10^{-3}
2	1.05	2.17	4359	1×10^{-3}

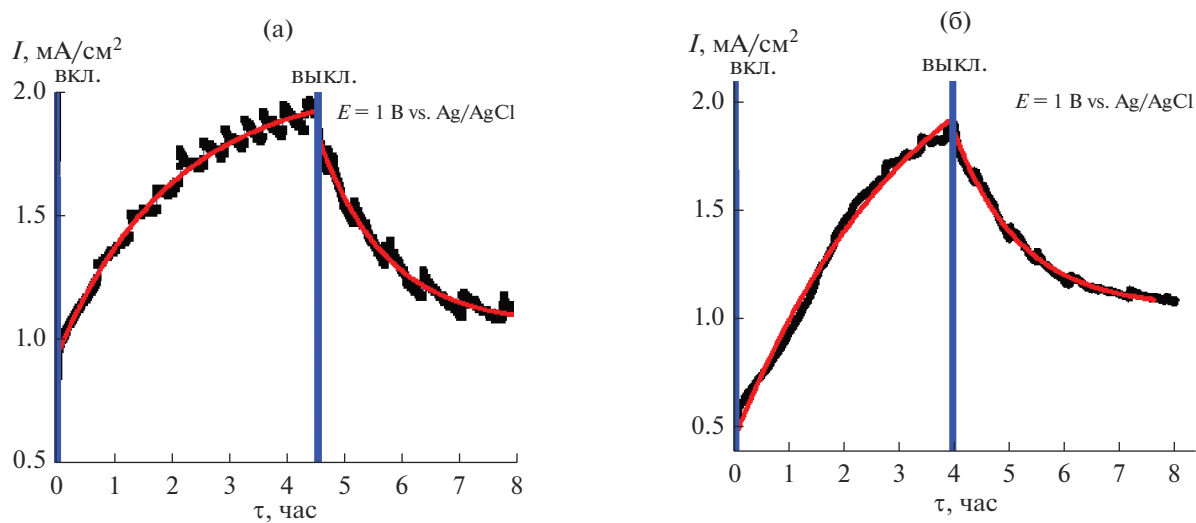


Рис. 16. Потенциостатические кривые, снятые в темноте и при освещении пленок серий 1 (а) и 2 (б) при потенциале 1.0 В vs. Ag/AgCl.

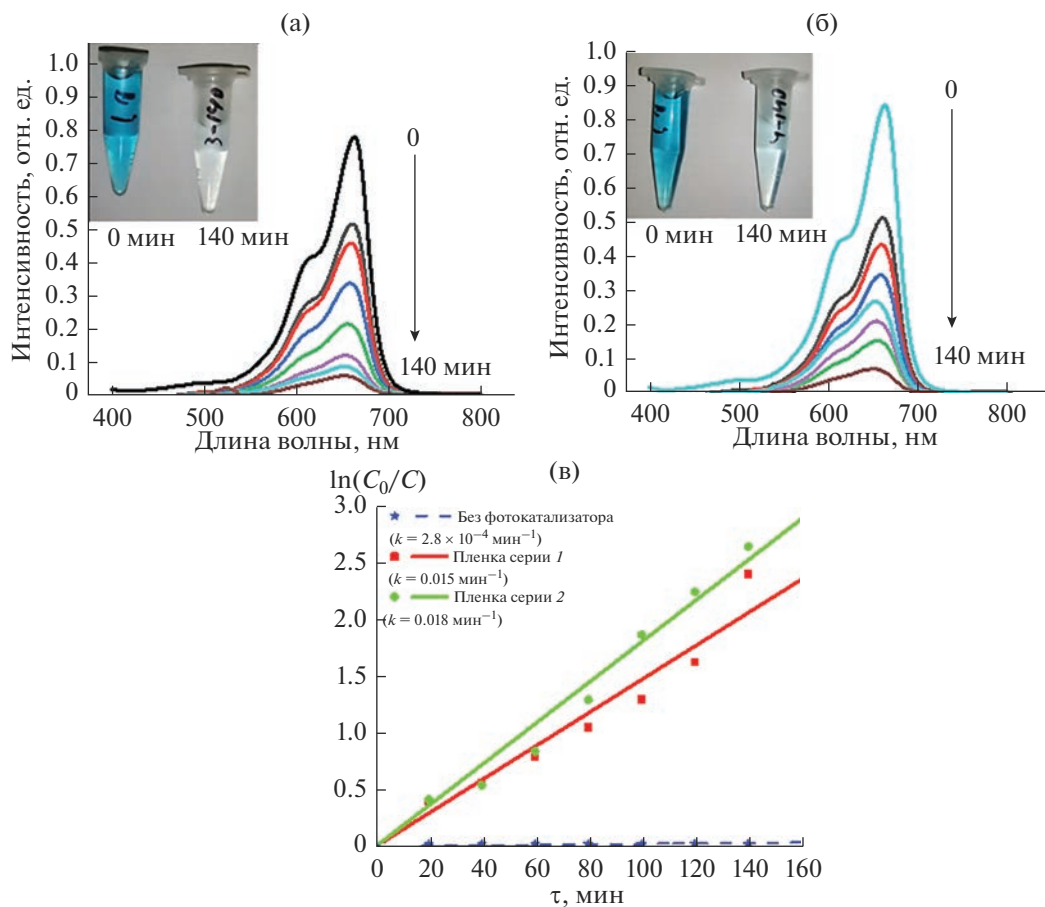


Рис. 17. Спектры поглощения водных растворов метиленового синего при различном времени воздействия света на реактор с пленкой серий 1 (а), 2 (б) и кинетическая кривая для пленок серий 1 и 2 в координатах модели первого порядка (в).

ствии источником света на раствор МС без фотокатализатора $2.8 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Фотокаталитическая реакция обуславливается генерацией электронно-дырочных пар, которые участвуют в процессе создания высокоактивных радикалов OH^- на поверхности фотокатализатора. Радикалы, взаимодействуя с МС, разлагают его на H_2O и CO_2 [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методом мессбауэровской спектроскопии полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показало, что в частице присутствуют оборванные магнитные связи $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$, появление которых можно объяснить повышенной концентрацией кислородных вакансий на границе закрытая пора/стенка.

Шликерно-обжиговым способом получены пленки на основе полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из суспензий составов: 20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (серия 1) и 20%-ный водный раствор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /ПЭГ/полые микросферы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (серия 2) на токопроводящем стекле. Состав суспензии оказывает существенное влияние на структуру формируемых пленочных материалов. Так, пленка серии 1 имеет однородную структуру на основе полых микросфер, соединенных “шейками”. Пленка серии 2 характеризуется структурой на основе пространственно разделенных частиц двух уровней дисперсности — слоя наночастиц, прилегающего к субстрату, и слоя микросфер.

Показано, что структурные различия оказывают существенное влияние на оптические свойства материала. Пленка серии 2 имеет адсорбционные пики, которые соответствуют $d-d$ -переходам (${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(^4D)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1(^4G)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(^4G)$) и двойному переходу (${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(^4G) + {}^4T_1(^4G)$), в то время как пленка серии 1 имеет один ярко выраженный адсорбционный пик ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(^4G)$. При этом коэффициент поглощения у пленки серии 2 в два раза выше, чем у пленки серии 1.

Потенциал начала анодной реакции у пленки серии 2 ниже, чем у пленки серии 1 (0.87 против 0.97 В vs. Ag/AgCl), при этом изменение потенциала разомкнутой цепи при освещении у нее больше (239 против 191 мВ). Это говорит о более высоких фотоэлектрохимических свойствах пленок серии 2.

При потенциале 1 В vs. Ag/AgCl исследуемые материалы демонстрируют нетипичное фотоэлектрохимическое поведение, заключающееся в постепенном увеличении плотности тока при длительном освещении светом фотоанода. Данная особенность обусловлена формированием Fe(IV) на поверхности фотоанода и повышенной эффективностью разделения заряда за счет градиентного распре-

ления вакансий кислорода в стенке полых микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Константы скорости реакции разложения водного раствора МС, используемые для оценки фотокаталитических свойств материала, составили 0.015 и 0.018 мин^{-1} для пленок серий 1 и 2 соответственно.

Таким образом, формирование фотокатализаторов с пространственным разделением частиц различной дисперсности может повысить их эффективность вследствие роста коэффициента поглощения солнечного света в широком диапазоне длин волн и увеличения площади реакционной поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90166.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Torres J.A., Shviro M., Carmo M., He T., Ribeiro C. Photocatalytic Materials Applications for Sustainable Agriculture // Prog. Mater. Sci. 2022. V. 130. P. 100965.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100965>
2. Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М. Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя // Опт. спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 798–805.
<https://doi.org/10.7868/S0030403417090173>
3. Михайлов Д.А., Лелет М.И., Фукина Д.Г., Лелет Ю.Н. Фотокаталитические свойства фосфатов $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 641–650.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22060069>
4. Cheng X.-M., Zhao J., Sun W.-Y. Facet-Engineering of Materials for Photocatalytic Application: Status and Future Prospects // EnergyChem. 2022. V. 4. № 5. P. 100084.
<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100084>
5. Беликов М.Л., Сафарян С.А. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксида титана, модифицированного молибденом // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 742–749.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2207003X>
6. Bie Ch., Wang L., Yu J. Challenges for Photocatalytic Overall Water Splitting // Chem. 2022. V. 8. № 6. P. 1567–1574.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.04.013>
7. Wang Q., Tian S., Ning P. Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 2. P. 643–649.
<https://doi.org/10.1021/ie403402q>
8. Ameta S.C., Ameta R. Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. L.: Academic, 2018. 451 p.

9. *Gopinath M., Marimuthu R.* A Review on Solar Energy-based Indirect Water-Splitting Methods for Hydrogen Generation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 89. P. 37742–37759.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.297>
10. *Coronado J.M., Fresno F., Hernández-Alonso M.D., Portela R.* Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. L.: Springer, 2013.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9>
11. *Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии М.: Химия, 1990. 176 с.
12. *Moridon S.N.F., Yunus K.A.R.M., Minggu L.J., Kasim M.B.* Photocatalytic Water Splitting Performance of TiO₂ Sensitized by Metal Chalcogenides: A Review // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 5. P. 5892–5907.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.199>
13. *Costa M.B., Araújo M.A., Lima Tinoco M.V., Brito J.F., Mascaro L.H.* Current Trending and Beyond for Solar-Driven Water Splitting Reaction on WO₃ Photoanodes // *J. Energy Chem.* 2022. V. 73. P. 88–113.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.06.003>
14. *Piccinin S.* The Band Structure and Optical Absorption of Hematite (α -Fe₂O₃): a First-Principles GW-BSE Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 6. P. 2957–2967.
<https://doi.org/10.1039/C8CP07132B>
15. *Tamirat A.G., Rick J., Dubale A.A., Su W.-N., Hwang B.-J.* Using Hematite for Photoelectrochemical Water Splitting: A Review of Current Progress and Challenges // *Nanoscale Horiz.* 2016. V. 1. № 4. P. 243–267.
<https://doi.org/10.1039/C5NH00098J>
16. *Malviya K.D., Klotz D., Dotan H., Shlenkevich D., Tsyganok A., Mor H., Rothschild A.* Influence of Ti Doping Levels on the Photoelectrochemical Properties of Thin-Film Hematite (α -Fe₂O₃) Photoanodes // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 8. P. 4206–4213.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00442>
17. *Fernández-Climent R., Giménez S., García-Tecedor M.* The Role of Oxygen Vacancies in Water Splitting Photoanodes // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. V. 4. № 12. P. 5916–5926.
<https://doi.org/10.1039/D0SE01305F>
18. *Wang Y., Zhang J., Balogun M.-S., Tong Y., Huang Y.* Oxygen Vacancy-Based Metal Oxides Photoanodes in Photoelectrochemical Water Splitting // *Mater. Today Sustain.* 2022. V. 18. P. 100118.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100118>
19. *Yang Q., Du J., Li J., Wu Y., Zhou Y., Yang Y., Yang D., He H.* Thermodynamic and Kinetic Influence of Oxygen Vacancies on the Solar Water Oxidation Reaction of α -Fe₂O₃ Photoanodes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 12. P. 11625–11634.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b21622>
20. *Hu J., Zhao X., Chen W., Chen Z.* Enhanced Charge Transport and Increased Active Sites on α -Fe₂O₃ (110) Nanorod Surface Containing Oxygen Vacancies for Improved Solar Water Oxidation Performance // *ACS Omega*. 2018. V. 3. № 11. P. 14973–14980.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01195>
21. *Zhang Z., Karimata I., Nagashima H., Muto S., Ohara K., Sugimoto K., Tachikawa T.* Interfacial Oxygen Vacancies Yielding Long-Lived Holes in Hematite Mesocrystal-Based Photoanodes // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 4832.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12581-z>
22. *More P.D., Jadhav P.R., Ghanwat A.A., Dhole I.A., Navale Y.H., Patil V.B.* Spray Synthesized Hydrophobic α -Fe₂O₃ Thin Film Electrodes for Supercapacitor Application // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 23. P. 17839–17848.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7725-5>
23. *Liang T., Guo X., Yuan B., Kong S., Huang H., Fu D., Zhang F., Xu J., Li X.* Design of Functionalized α -Fe₂O₃ (III) Films with Long-Term Anti-Wetting Properties // *Ceram. Int.* 2020. V. 45. № 5. P. 6129–6135.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.077>
24. *Zhang Y., Su Y., Wang Y., He J., McPherson G.L., John V.T.* Rapid Fabrication of Hollow and Yolk-shell α -Fe₂O₃ Particles with Applications to Enhanced Photo-Fenton Reactions // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 62. P. 39049–39056.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06621J>
25. *Bokstein B.S., Esin V.A., Rodin A.O., Svetlov I.L.* Models for the Porosity Growth and Dissolution in Single-Crystal Nickel-Base Superalloys // *Defect Diffus. Forum*. 2010. V. 297–301. P. 187–192.
doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.297-301.187
26. *Lian J., Duan X., Ma J., Peng P., Kim T., Zheng W.* Hematite (α -Fe₂O₃) with Various Morphologies: Ionic Liquid-Assisted Synthesis, Formation Mechanism, and Properties // *ACS Nano*. 2009. V. 3. № 11. P. 3749–3761.
<https://doi.org/10.1021/nn900941e>
27. *Van der Wood F.* Mossbauer Effect in α -Fe₂O₃ // *Phys. Status Solidi*. 1966. V. 17. № 1. P. 417–432.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660170147>
28. *Князев Ю.В., Чумаков А.И., Дубровский А.А., Семенов С.В., Якушкин С.С., Кириллов В.Л., Мартынов О.Н., Балаев Д.А.* Мессбауэровские исследования магнитного перехода в наночастицах α -Fe₂O₃ на синхротронном и радионуклидном источниках // *Письма в ЖЭТФ*. 2019. Т. 110. № 9. С. 514–619.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X19210082>
29. *Копкова Е.К., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В.* Получение и исследование структурно-поверхностных и сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, модифицированных полиэтиленгликолем // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 21. № 6. С. 894–904.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3836>
30. *Mitra S., Das S., Mandal K., Chaudhuri S.* Synthesis of a α -Fe₂O₃ Nanocrystal in Its Different Morphological Attributes: Growth Mechanism, Optical and Magnetic Properties // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. № 27. P. 275608.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/27/275608>
31. *Freitas A.L.M., Muche D.N.F., Leite E.R., Souza F.L.* Interface Engineering of Nanoceramic Hematite Photoelectrode for Solar Energy Conversion // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 6833–6846.
<https://doi.org/10.1111/jace.17390>
32. *Zhong D.K., Gamelin D.R.* Photoelectrochemical Water Oxidation by Cobalt Catalyst (“Co–Pi”)/ α -Fe₂O₃ Composite Photoanodes: Oxygen Evolution and Resolution of a Kinetic Bottleneck // *J. Am. Chem. Soc.*

2010. V. 132. № 12. P. 4202–4207.
<https://doi.org/10.1021/ja908730h>
33. *Walter M.G., Warren E.L., McKone J.R., Boettcher S.W., Mi Q., Santori E.A., Lewis N.S.* Solar Water Splitting Cells // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. № 11. P. 6446–6473.
<https://doi.org/10.1021/cr1002326>
34. *Krysa J., Zlamal M., Kment S., Brunclikova M., Hubicka Z.* TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photoelectrochemical Water Splitting // *Molecules.* 2015. V. 20. P. 1046–1058.
<https://doi.org/10.3390/molecules20011046>
35. *Xiao C., Zhou Z., Li L., Wu S., Li X.* Tin Oxygen-Vacancy Co-Doping into Hematite Photoanode for Improved Photoelectrochemical Performances // *Nanoscale Res. Lett.* 2020. V. 15. № 1. P. 54.
<https://doi.org/10.1186/s11671-020-3287-1>
36. *Kennedy J.H., Frese K.W.* Photooxidation of Water at α -Fe₂O₃ Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1978. V. 125. № 5. P. 709.
<https://doi.org/10.1149/1.2131532>
37. *Upul Wijayantha K.G., Saremi-Yarahmadi S., Peter L.M.* Kinetics of Oxygen Evolution at α -Fe₂O₃ Photoanodes: a Study by Photoelectrochemical Impedance Spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 12. P. 5264–5270.
<https://doi.org/10.1039/C0CP02408B>
38. *Peter L.M., Upul Wijayantha K.G., Tahir A.A.* Kinetics of Light-Driven Oxygen Evolution at α -Fe₂O₃ Electrodes // *Faraday Discuss.* 2012. V. 155. P. 309–322.
<https://doi.org/10.1039/C1FD00079A>
39. *Braun A., Sivula K., Bora D.K., Zhu J., Zhang L., Grätzel M., Guo J., Constable E.C.* Direct Observation of Two Electron Holes in a Hematite Photoanode During Photoelectrochemical Water Splitting // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 32. P. 16870–16875.
<https://doi.org/10.1021/jp304254k>
40. *Deng J., Lv X., Zhong J.* Photocharged Fe₂TiO₅/Fe₂O₃ Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 51. P. 29268–29273.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08826>
41. *Vasiljevic Z.Z., Dojcinovic M.P., Vujanecvic J.D., Jan-kovic-Castvan I., Ognjanovic M., Tadic N.B., Stojadinovic S., Brankovic G.O., Nikolic M.V.* Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under Natural Sunlight Using Iron Titanate Nanoparticles Prepared by a Modified Sol–Gel Method // *R. Soc. Open Sci.* 2020. V. 7. № 9. P. 200708.
<https://doi.org/10.1098/rsos.200708>
42. *Ma M., Yang Y., Chen Y., Ma Y., Lyu P., Cui A., Huang W., Zhang Z., Li Y., Si F.* Photocatalytic Degradation of MB Dye by the Magnetically Separable 3D Flower-Like Fe₃O₄/SiO₂/MnO₂/BiOBr-Bi Photocatalyst // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 861. P. 158256.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158256>
43. *Vu X.H., Phuoc L.H., Dien N.D., Pham T.T.H., Thanh L.D.* Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over α -Fe₂O₃ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route // *J. Electron. Mater.* 2019. V. 48. № 5. P. 2978–2985.
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07056-2>

УДК 544.22

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ-ВИСМУТА: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. Е. В. Соколенко^{1, *}, Е. С. Буянова², З. А. Михайловская^{2, 3}, Г. В. Слюсарев¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

³Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: sokolenko-ev-svis@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.09.2022 г.

После доработки 22.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

Из первых принципов выполнены квантово-химические расчеты колебательных спектров кластеров SrMoO_4 и катион-дефицитной фазы с шеелитоподобной структурой $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$. Вычисленные значения сравнивали со значениями, полученными из экспериментальных спектров комбинационного рассеяния. Влияние внедрения висмута и разупорядочения структуры кластеров проявляется в дополнительных ножничных колебаниях кислорода.

Ключевые слова: шеелит, нанокластеры, теория функционала плотности, КРС

DOI: 10.31857/S0002337X23030132, **EDN:** YUARIY

ВВЕДЕНИЕ

Соединения типа ABO_4 со структурой шеелита хорошо изучены, а легкость замещения позиций металлов позволяет тонко регулировать их функциональные характеристики. Поэтому они привлекательны для поиска новых материалов для сцинтилляторов, светодиодов и лазеров [1, 2], ионных проводников [3], люминофоров [4], фотокатализаторов [5], СВЧ-диэлектриков [6] и т.д. Решить задачу оптимизации составов и дефектной структуры можно с привлечением современных методов квантово-химических вычислений. Моделирование структуры и сравнение расчетных и экспериментальных частот [7] служит эффективным инструментом изучения влияния замены катионов в структуре шеелита [8] и структурного беспорядка [9]. Для шеелитоподобных составов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ результаты колебательной спектроскопии доказывают наличие существенных искажений полиэдров MoO_4 и BiO_8 при замещениях в катионной А-подрешетке AMoO_4 [10].

Мы теоретически исследовали влияние внедрения висмута и разупорядочения структуры нанокластера на кристаллическую решетку и спектры КРС шеелита. Нашей задачей было моделирование дефектной структуры молибдата стронция-висмута с использованием квантово-химического подхода, определение природы колебаний, со-

ответствующих экспериментальным спектрам КРС, и оценка роли разупорядочения кластера.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Молибдат стронция SrMoO_4 кристаллизуется в структурном типе шеелита (пр. гр. $I4_1/a$), он построен из молибден-кислородных тетраэдров, между которыми располагаются восьмикоординированные атомы стронция [11]. Замещение позиций стронция в SrMoO_4 висмутом возможно путем формирования катиондефицитных фаз $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ для концентраций висмута $x < 0.15$ [12, 13], при этом наблюдаются значительные искажения структуры и сжатие элементарной ячейки. Для составов с высоким содержанием висмута ($0.15 < x < 0.25$ $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$) отмечено наличие сверхструктурного упорядочения [12, 14]. Наличие дефектов и понижение симметрии решетки могут приводить к изменению формы линий КРС в исследуемых материалах [15].

В работе [12] предложена структурная модель, описывающая расширенную элементарную ячейку $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$, и получена информация о координатах кристаллографических позиций и их заселенности.

Использование методов моделирования может быть эффективно для тяжелых атомов со сложной

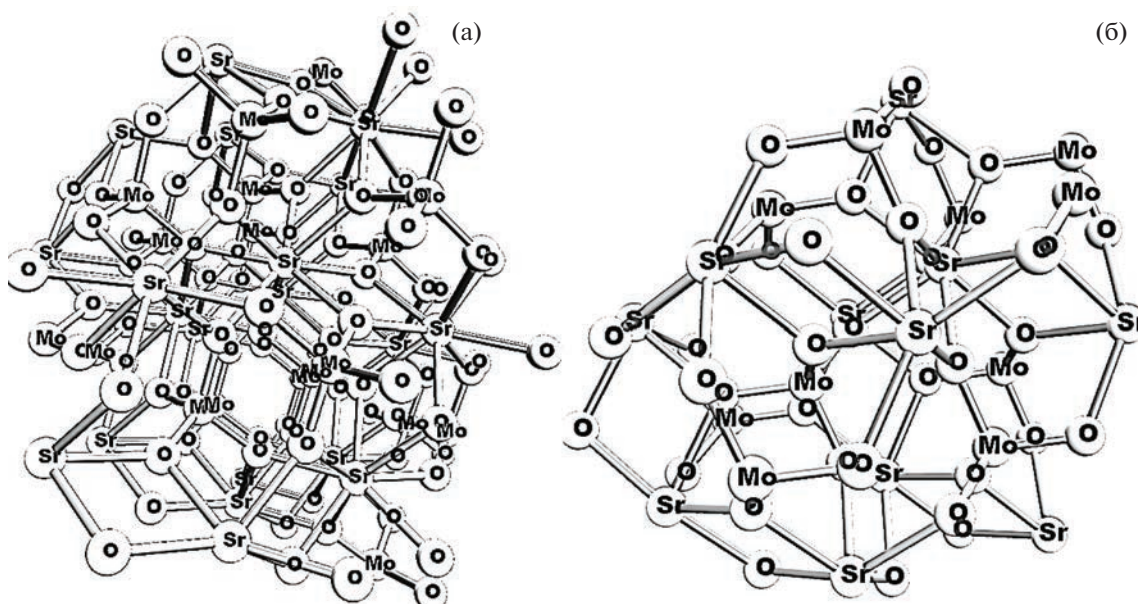


Рис. 1. Исходная ячейка SrMoO₄ размером $2 \times 2 \times 1$ (а) и кластер SrMoO₄ (б).

электронной структурой для понимания механизмов различных процессов, в первую очередь дефектообразования. Поэтому интерес представляет расчет колебательной структуры нанокластеров шеелита, включающих собственные и примесные дефекты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КРС были получены с помощью спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, включающего конфокальный микроскоп Olympus BX-FM. Для возбуждения применялись He–Ne-лазер (длина волны 633 нм) и решетка 600 штр./мм. Использовался объектив Olympus 50× (числовая апертура 0.7). Спектральное разрешение составляло $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

Для моделирования структуры кластера на основе SrMoO₄ были использованы координаты атомов из работы [11]. Предварительно построены ячейки размером $2 \times 2 \times 1$ (рис. 1а). Все связи Mo–O равны 1.84785 Å. Длина четырех связей в SrO₈ равна 2.4980 Å, еще четырех – 2.53734 Å. На рис. 1б атомы, связанные с остальной структурой единичными связями, отсутствуют. Кластеры Sr_{0.4}Bi_{0.4}MoO₄ построены аналогично на основе структурных данных [12, 16], исходная ячейка $1 \times 1 \times 1$. Все связи Mo–O разные: 1.69211, 1.70114, 1.74779 и 2.00408 Å. Соответственно, длины всех связей в SrO₈ тоже разные и равны для Mo–O5 2.66093 Å, Mo–O6 2.58162 Å, Mo–O7 2.61325 Å, Mo–O8 2.55154 Å, Mo–O9 2.50434 Å, Mo–O10 2.59692 Å, Mo–O11 2.47705 Å, Mo–O12 2.67940 Å.

Эти искажения с учетом большей массы висмута должны привести к появлению дополнительных колебательных частот.

Расчеты колебательных спектров кластеров с помощью метода теории функционала плотности выполнялись программой Q-chem в режиме удаленного доступа на сервере СКФУ [17, 18]. Использование квантово-химического подхода позволяет моделировать необходимую дефектную структуру любой сложности, однако висмут накладывает ограничения при выборе волновых функций. Мы применяли набор Кристиансена–Росса–Эрмлера–Нэша–Бурстена (CRENBL) и базисные наборы Карлсруэ def2 с ECP, которые рекомендуется использовать от Na до Bi [19, 20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В кластерах SrMoO₄ и Bi_{0.4}Sr_{0.4}MoO₄ частоты, расположенные в дальней ИК-области 80–180 см^{−1}, связаны с колебаниями решетки (табл. 1, линии 86, 93, 113 и 139 см^{−1}). Экспериментальная линия 139 см^{−1} и соответствующие расчетные частоты дополнительно связаны с асимметричными колебаниями связи Sr–O и веерными колебаниями кислорода (рис. 2). В кластере Bi_{0.4}Sr_{0.4}MoO₄ дополнительно появились частоты 146.03, 146.56 и 146.82 см^{−1}, связанные с симметричными валентными колебаниями связи Bi–O.

Экспериментальной линии 162 см^{−1} соответствует набор частот кластера SrMoO₄ (табл. 1), который обусловлен колебаниями решетки и асимметричными колебаниями связи Sr–O. В кластере

Таблица 1. Значения колебательных частот, полученные экспериментально и в результате расчета

ν , см^{-1}		
эксперимент	расчет SrMoO_4	расчет $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$
86	86.88, 88.71	86.26, 87.71, 89.30, 90.33, 92.5
93	97.03, 99.47, 100.98, 104.67, 109.45	93.86, 94.92, 96.57, 100.25, 101.82, 103.46, 105.65, 107.14, 111.56, 112.97
113	<i>114.44, 116.82, 118.49, 120.35, 123.13, 128.58, 135.68</i>	113.08, 115.35, 117.51, 118.06, 121.08, 122.05, 124.72, 126.94, 128.44, 131.00, 131.37, 133.07, 136.08
139	136.44, 139.63 , 141.65, 143.74, <i>146.40</i>	137.74 , 139.18, <i>141.40</i> , <i>142.55</i> , 146.03 , 146.56, 146.82
162	<i>150.12, 153.55, 158.26, 162.13, 164.07, 169.51, 171.47, 178.95</i>	152.02 , 154.22 , 156.11, <i>158.72</i> , <i>161.41</i> , <i>165.35</i> , <i>166.32</i> , <i>173.22</i> , <i>177.85</i>
183	182.34 , <i>185.62, 191.68, 197.21, 203.03</i>	175.95 , 178.71, 183.52, 188.29, 189.75, <i>193.10</i> , <i>197.08</i> , 200.06 , 201.70, <i>204.79</i> , <i>208.25</i> , <i>216.44</i> , <i>229.12</i>
233	235.75 , <i>254.84, 258.28, 259.63, 266.27, 276.56, 280.57</i>	233.01, <i>236.16</i> , 236.82, 240.77 , 245.19 , <i>251.48</i> , 256.16, 258.14, 259.83, 264.40, 266.12, 267.69, 271.31, 277.38, 282.58, 284.99, 291.33, 293.18
	<i>287.45, 289.51, 296.03, 301.65, 305.9</i>	300.83 , 320.07, 322.91, 325.68, 331.67, 280.59, 294.92, 307.47, 315.04
327	<i>307.92, 314.62, 316.3, 03, 318.03, 322.6, 329.49, 335.22, 335.52, 340.38, 344.36, 351.22, 352.82, 358.42</i>	333.80 , 335.24, 335.99, 343.54, 346.90, 350.18, 354.45, 356.96
367	364.10 , 367.34, 371.13, 375.47	361.01 , 374.07, 362.00 , 362.74, 367.03, 371.60, 375.60, 379.26, 380.14, 383.05
383	383.26, 385.78, 388.78, 399.32	384.27 , 387.80, 389.04, 391.45, 396.36, 397.96, 402.64
407	410.48 , 417.21, 423.2, <i>425.14, 434.98, 436.71, 444.09, 453.73, 457.42, 466.15, 473.9, 477.99</i>	408.87, 411.59, 413.39, 419.84, 423.40, 436.40 , 437.53, 439.79, 445.79, 458.40, 461.41, 467.70, 486.74
	<i>484.33, 496.42, 508.92, 520.09, 549.56, 613.14, 615.35, 624.68, 632.72, 638.23, 651.04, 661.53, 670.71, 681.53, 698.57, 712.36</i>	424.90 , 453.37, 456.66, 468.01, 476.63, 493.15 , 506.33, 525.62, 531.01, 536.03 , 558.72, 591.61, 597.54 , 615.37
796	<i>731.18, 758.16, 764.7, 773.29, 787.64</i>	764.07
845		
887		884.30, 891.60, 897.65, 911.02, 913.37
931		930.39 , 951.13 , 968.11, 952.67 , 964.17, 970.93, 973.68, 976.88, 984.02, 997.00

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены моды, представленные на рис. 2, курсивом — колебания, в которые вносят по амплитуде основной вклад поверхностные связи.

$\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ дополнительно появились асимметричные валентные колебания связи $\text{Bi}-\text{O}$. Линия 183 см^{-1} соответствует асимметричным колебаниям связи $\text{Sr}-\text{O}$ и веерным колебаниям кислорода. По расчетным данным, в кластерах SrMoO_4 и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ дополнительно появились ножничные колебания кислорода, связанного со стронцием. Таким же образом можно интерпретировать линию 233 см^{-1} . Дополнительный набор частот кла-

стера SrMoO_4 в интервале $287.45-305.9\text{ см}^{-1}$ связан с маятниковыми колебаниями тетраэдра MoO_4 .

В кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ набор частот $245.19-284.99\text{ см}^{-1}$ (табл. 1) определяется асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Bi}-\text{O}$.

Частота 291.33 см^{-1} обусловлена асимметричными валентными колебаниями связей $\text{Bi}-\text{O}-\text{Mo}$, $\text{Sr}-\text{O}-\text{Mo}$, проявились ножничные колебания кислорода, связанного со стронцием, и веерные коле-

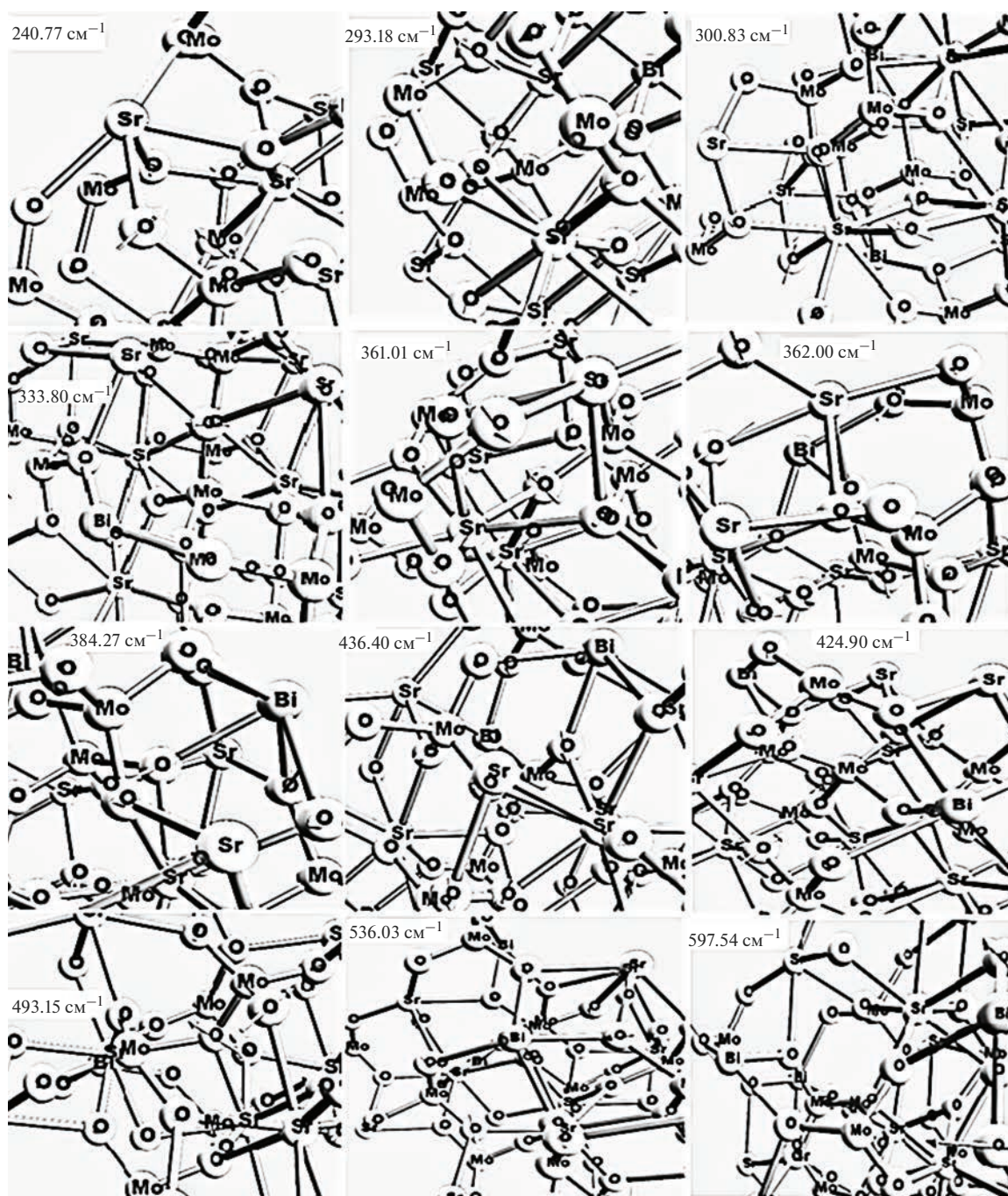


Рис. 2. Модели вибраций некоторых частот.

бания кислорода. Расчетная частота 293.18 см^{-1} связана с маятниковыми колебаниями тетраэдра MoO_4 . Линия 327 см^{-1} является комбинацией вверных колебаний кислорода с асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Sr}-\text{O}$, асимметричными валентными колебаниями связей $\text{Sr}-\text{O}-\text{Mo}$ и маятниковыми колебаниями тетраэдра MoO_4 . В окрестности линии 367 см^{-1} набор частот $364.10\text{--}388.78\text{ см}^{-1}$ кластера SrMoO_4 связан дополнительно

с ножничными колебаниями $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. В кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ проявились валентные и ножничные колебания Bi.

Линия 383 см^{-1} и, соответственно, 399.32 см^{-1} при расчете кластера SrMoO_4 определяется комбинацией вверных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Sr}-\text{O}$ и маятниковыми колебаниями тетраэдра MoO_4 . В

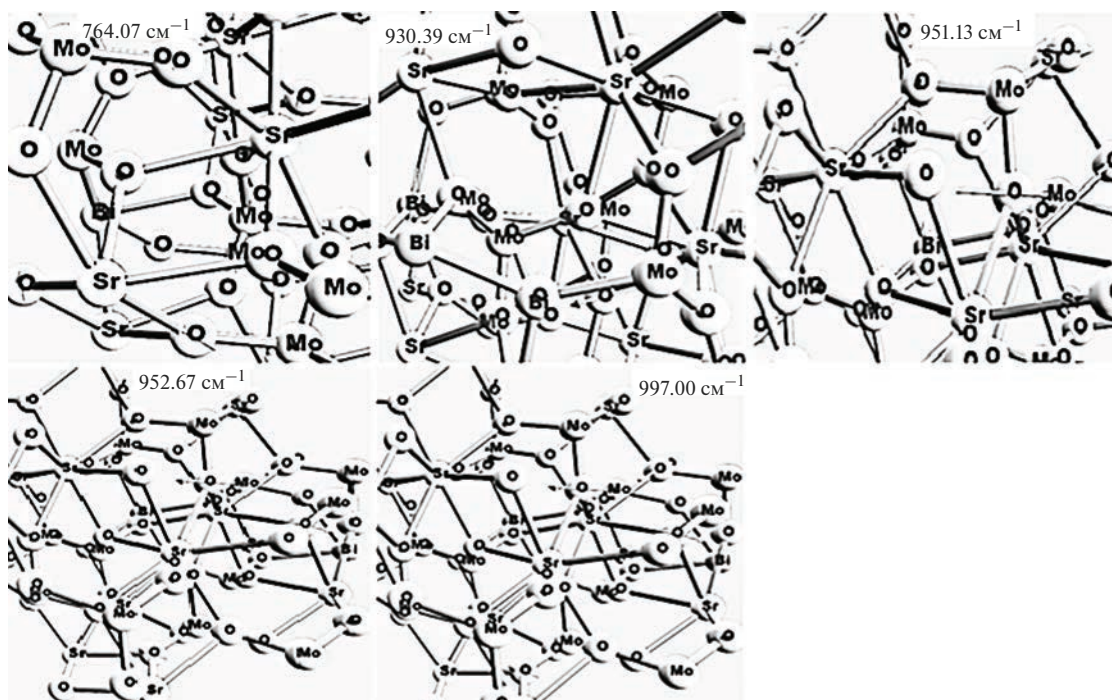


Рис. 2. Окончание

кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ дополнительно вносят вклад асимметричные валентные колебания связи $\text{Bi}-\text{O}$.

Линии 407 см^{-1} отвечает частота 410.48 см^{-1} из расчета кластера SrMoO_4 , которая связана с комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Sr}-\text{O}$ и ножничными колебаниями $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. Соответственно, в кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ дополнительно наблюдаются асимметричные валентные колебания связи $\text{Bi}-\text{O}$. Спектр частот из расчета кластера SrMoO_4 в области $417-520\text{ см}^{-1}$ определяется комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Sr}-\text{O}$ и ножничными колебаниями $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. Частота 549.56 см^{-1} связана дополнительно с ножничными колебаниями $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$. Расчет кластера $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ дал две полосы частот: $408.87-486.74$ и $424.90-615.37\text{ см}^{-1}$. Вторая определяется комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Sr}-\text{O}$ и ножничными колебаниями $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. А первая — дополнительно асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Bi}-\text{O}$. Частота 549.56 см^{-1} кластера SrMoO_4 связана с комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи $\text{Sr}-\text{O}$ и ножничными колебаниями $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. В группе частот $493.15-531.01\text{ см}^{-1}$ в кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ появляется дополнительно асимметричное валентное колебание связи

$\text{Mo}-\text{O}$, которое в различных вариациях наблюдается в группе частот $536.03-615.37\text{ см}^{-1}$. Асимметричное валентное колебание связи $\text{Mo}-\text{O}$ наблюдается в группе частот $613.14-712.36\text{ см}^{-1}$ кластера SrMoO_4 (табл. 1) в дополнение к ножничным колебаниям $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$.

Линия 796 см^{-1} обусловлена с частотами $731.18-787.64\text{ см}^{-1}$ кластера SrMoO_4 , которые определены в качестве симметричных валентных мод растяжения связей $\text{Mo}-\text{O}$ в тетраэдре MoO_4 и ножничных колебаний $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$. В кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ частота 764.07 см^{-1} отражает асимметричные валентные колебания связей $\text{Sr}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$. Линия 887 см^{-1} обусловлена частотами $884.30-913.37\text{ см}^{-1}$, ей соответствует асимметричное валентное колебание связей $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{Sr}-\text{O}$. Кроме того, в частоте 884.30 см^{-1} отмечен вклад валентных колебаний $\text{Bi}-\text{O}$.

В кластере $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ частоты, расположенные около $951.13, 968.11\text{ см}^{-1}$, определены в качестве симметричных валентных мод растяжения связей $\text{Mo}-\text{O}$ в тетраэдре и представляют проекцию движений кислорода относительно Mo (рис. 2). Частоты $952.67, 964.17, 970.93, 973.68, 976.88, 984.02$ и 997.00 см^{-1} принадлежат асимметричным валентным колебаниям растяжения связей $\text{Mo}-\text{O}$.

Таким образом, замещение висмутом стронция в молибдате SrMoO_4 , сопровождающееся генерацией катионных вакансий, влияет на упругие

характеристики поликристаллических образцов $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ и приводит к расщеплению колебаний под действием локального кристаллического поля [14].

Наблюдается существенное расхождение по числу мод между предсказанным для шеелита значением из теоретико-группового анализа колебаний и наблюдаемыми значениями в эксперименте и расчетах. Это является подтверждением понижения симметрии структуры. Использование метода теории функционала плотности для шеелитов приводит к отличиям в расчетных и экспериментальных спектрах, как отмечено в работе [21], авторы которой выдвинули предположение о причине различий. Структура шеелита подтверждается данными РФА, который дает усредненную по кристаллу картину [13]. В целом структура шеелита сохраняется, но в искаженном виде. Величина искажений определяется катионной и анионной подрешетками, размером кристаллитов, дефектами в объеме и на поверхности.

Влияние двухвалентных катионов малозаметно в спектрах КРС [5, 19, 20], а зонный расчет выявил наличие двух дополнительных частот [20]. Внедрение трехвалентных ионов и образование двойных шеелитов приводит к существенным искажениям структуры и понижению сингонии до моноклинной [22, 23], при этом также увеличивается число наблюдаемых мод.

Замена аниона тоже проявляется в разупорядочении и спектрах [21]. Эти моды не полностью поляризованы, и, следовательно, они появляются во всех спектрах КРС и ИК. Исследования нанопорошков [6] тоже обнаружили ряд дополнительных линий в спектрах КРС, которые нельзя отнести к погрешности эксперимента. К влиянию дефектов и поверхностной обработки [24] ИК-спектры более чувствительны, чем РФА. Об этом говорит появление широких полос комбинационного рассеяния пропорционально расширению решетки [25]. Причинами этого явления тоже являются снижение симметрии и неэквивалентность связей нанокристалла или кластера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет спектров КРС кластеров SrMoO_4 и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$ выявил дополнительные частоты, которые обусловлены понижением симметрии структуры соединений. В частности, это дополнительные асимметричные и симметричные колебания связи $\text{Bi}-\text{O}$, ножничные колебания кислорода, связанного со стронцием, и веерные колебания кислорода, а также маятниковые колебания тетраэдра MoO_4 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, аттестация и экспериментальное определение функциональных характеристик материалов были проведены при поддержке гранта РФФ 20-73-10048.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF—2296.61321X0043 (соглашение № 075-15-2021-672).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Danevich F.A., Georgadz A.Sh., Kobychiev V.V., Kropivnyansky B.N., Nagorny S.S. Application of PbWO_4 Crystal Scintillators in Experiment to Search for 2β Decay of ^{116}cd // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2006. V. 556. P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.09.049>
2. Shimamura K., Sato H., Bensalah A., Machida H., Saurukura N., Fukuda T. Growth of Ce-Doped Colquirite- and Scheelite-Type Single Crystals for Uv Laser // Appl. Opt. Mater. 2002. V. 19. № 1. P. 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00207-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00207-5)
3. Emelynova Y.V., Krylov A.A., Kasantseva A.D., Buyanova E.S., Petrova S.A., Nikolaenko I.V. Bismuth Niobates $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$: Structure and Transport Properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1.2. P. 151–157.
4. Баковец В.В., Золотова Е.С., Антонова О.В., Корольков И.В., Юшина И.В. Возможности адаптации спектра фотолюминесценции шеелитов Ca к спектру эмиссии ламп накаливания: соединения $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 104–111.
5. Parulin R.A., Timoshenko I.V., Kuznetsova Yu.A., Zatsepin A.F., Buyanova E.S., Mikhaylovskaya Z.A., Koubisy M.S.I. Optical Properties and Energy Band Parameters of Luminescent $\text{CaMoO}_4:\text{Bi}$ Ceramics // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. P. 051005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1124/5/051005>
6. Vidya S., John A., Solomon S., Thomas J.K. Optical and Dielectric Properties of SrMoO_4 Powders Prepared by the Combustion Synthesis Method // Adv. Mater. Res. 2012. V. 1. № 3. P. 191–204. doi: 10.12989/amr.2012.1.3.191
7. Bilkan M.T., Yurdakul S. Experimental and Theoretical Studies on Molecular Structures and Vibrational Modes of Novel Compounds Containing Silver // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 910–924. <https://doi.org/10.1134/S0036023617070038>
8. Кожеевникова Н.М. Синтез и исследование тройных молибдатов $\text{KCaLn}(\text{MoO}_4)_3$ шеелитоподобной структуры в системах $\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{CaMoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 147–161. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18020034>
9. Ляшенко Л.П., Щербаклова Л.Г., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В. Структурные преобразования порядок–беспорядок в нанокристаллических высокодефектных флюоритпроизводных Gd_2MO_5 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) // Не-

- орган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 257–264.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18030065>
10. Guo J., Randall A.C., Zhang G., Zhou D., Chen Y., Wang H. Synthesis, Structure, and Characterization of New Low-Firing Microwave Dielectric Ceramics: $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x)\text{MoO}_4$ // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 35. № 2. P. 7364–7372.
<https://doi.org/10.1039/C4TC00698D>
 11. SrMoO_4 ($\text{Sr}[\text{MoO}_4]$) Crystal Structure // Inorganic Solid Phases // Pauling File / Ed. Villars P. Heidelberg: Springer.
https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1014644
 12. Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А., Кузнецова Ю.А., Пьянкова Д.В. Синтез и свойства твердых растворов $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1080–1086.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19080098>
 13. Sleight J.A.W., Aykan K. New Nonstoichiometric Molybdate, Tungstate, and Vanadate Catalysts with the Scheelite-Type Structure // Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 231–236.
 14. Михайловская З.А., Буянова Е.С., Соколенко Е.В., Слюсарев Г.В., Петрова С.А., Зацепин А.Ф. Влияние добавок висмута на кристаллическую и электронную структуру молибдата стронция // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1857–1864.
 15. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукишин В.Е., Загуменный А.И., Заварцев Ю.Д., Кутовой С.А. Исследование структурного разупорядочения в кристаллах YVO_4 , GdVO_4 и CaWO_4 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // ФТТ. 2009. Т. 51. № 9. С. 1776–1782.
 16. Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A., Nikitina A.A. Scheelite-Related Strontium Molybdates: Synthesis and Characterization // Chim. Tech. Acta. 2018. V. 5. № 4. P. 189–195.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.4.03>
 17. Соколенко Е.В., Слюсарев Г.В. Моделирование дефектов в структуре карбида кремния // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 21–33.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19010159>
 18. Furlani Th.R., Kong J., Gill P.M.W. Parallelization of SCF Calculations Within Q-Chem // Comput. Phys. Commun. 2000. V. 128. P. 170–177.
 19. Wadt W.R., Hay P.J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations Potentials for Main Group Elements Na to Bi // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284–298.
<https://doi.org/10.1063/1.448800>
 20. Botelho G., Nogueira I.C., Moraes E., Longo E. Study of Structural and Optical Properties of CaMoO_4 Nanoparticles Synthesized by the Microwave-Assisted Solvothermal Method // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 183. P. 110–120.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.008>
 21. Oliveira F.K.F., M.C., Gracia L., Tranquilin R.L., Paskocimas C.A., Motta F.V., Longo E., Andr es J., Bomio M.R.D. Experimental and Theoretical Study to Explain the Morphology of CaMoO_4 Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 114. P. 141–152.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.11.019>
 22. Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Marana N.L., Silva R.O., Tranquilin R.L., Joya M.R., Pizani P.S., Varela J.A., Sambrano J.R., Siu Li M., Longo E., Andr es J. Current Electronic Structure and Optical Properties of BaMoO_4 Powders // Appl. Phys. 2010. V. 10. P. 614–624.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.006>
 23. Hanuza J., Benzar A., Haznar A., Maczka M., Pietraszko A., Maas J.H. Structure and Vibrational Dynamics of Tetragonal $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ Scheelite Crystal // Vibr. Spectrosc. 1996. V. 12. P. 25–36.
 24. Hanuza J., Maczka M., Maas J.H. Vibrational Characteristics of the Single-Bridge MoOMo and Double-bridge MoO_2Mo Intermolecular Interactions-Polarized Infrared and Raman Spectra of Monoclinic $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ Single Crystal // Vibr. Spectrosc. 1995. V. 8. P. 417–423.
 25. Hanuza J., Maczka M., Maas J.H. Polarized IR and Raman Spectra of Tetragonal $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ Single Crystals with Scheelite Structure // J. Mol. Struct. 1995. V. 348. P. 349–352.

УДК 547-311:544.351.3-16.032.4

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$

© 2023 г. Р. Е. Николаев¹, *, В. А. Трифонов¹, А. А. Павлюк¹,
Е. В. Полякова¹, И. Ю. Филатова¹, Н. Г. Наумов¹

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

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

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 03.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Проведено физико-химическое исследование системы $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$, перспективной для роста кристаллов оксида тербия кубической модификации. Исследованы растворимость оксида тербия в $Li_6Tb(BO_3)_3$ и процесс испарения насыщенного раствора в области температур 1055–1285°C. Полученные результаты по растворимости согласованы с литературными данными и представлены графически. Установлено, что высокотемпературный раствор испаряется инконгруэнтно. Основными компонентами пара являются оксиды лития и бора в соотношении, близком к $Li_2O : B_2O_3 = 4 : 1$. При повышении температуры испарения в составе пара возрастает содержание оксида тербия и при температуре 1250°C соотношение оксидов равно $Li_2O : B_2O_3 : Tb_2O_3 = 62 : 15 : 1$.

Ключевые слова: литий-тербиевый борат, оксид тербия, высокотемпературные растворы, растворимость, испарение

DOI: 10.31857/S0002337X23030107, EDN: YSQJZQ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных задач лазерной физики является создание высокоэффективных источников лазерного излучения с высокой средней мощностью и хорошим качеством пучка. Среди примеров востребованности лазеров с экстремальными параметрами следует упомянуть управляемый термоядерный синтез и детектирование гравитационных волн. Изолятор Фарадея является одним из ключевых элементов мощного лазера, он обеспечивает оптическую развязку либо между отдельными частями лазера, либо между лазером и объектом, на который направлен лазерный пучок. Существующие материалы для изоляторов Фарадея уже достигли своего предела, поэтому для увеличения средней мощности лазерного излучения необходимы новые более эффективные материалы [1].

По аналогии с другими редкоземельными оксидами для оксида тербия можно ожидать относительно высокой теплопроводности 12–18 Вт/(К м) и прозрачности в области 0.22–8 мкм [2], что является дополнительным плюсом для применения в лазерной технике. Кристаллы и оптическая керамика из полуторного оксида тербия кубической модификации рассматриваются как материалы нового поколения изоляторов Фарадея для лазе-

ров с высокой средней мощностью [3–5]. Кристаллы и керамика из оксида тербия продемонстрировали константу Верде по меньшей мере в три раза выше, чем коммерческий TGG ($Tb_3Ga_5O_{12}$), который в настоящее время является наиболее распространенным изолятором Фарадея [6, 7]. Поскольку для практического применения изолятор Фарадея должен обладать высоким оптическим качеством, то изготовление магнитоактивных элементов из монокристаллов является более предпочтительным.

Кубическая модификация для полуторных редкоземельных оксидов является низкотемпературной. Для оксида тербия температура фазового перехода из кубической модификации в моноклинную составляет 1500–1875°C [8, 9].

В работе [6] показано, что расплав $Li_6Tb(BO_3)_3$ может быть использован в качестве высокотемпературного растворителя для роста кристаллов оксида тербия при температуре 1235–1160°C. Дальнейшего развития эта работа не получила, по-видимому, из-за слабой изученности системы $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$ в области температур и концентраций, интересных для практического применения.

Исследование процесса растворимости и стабильности высокотемпературного раствора необ-

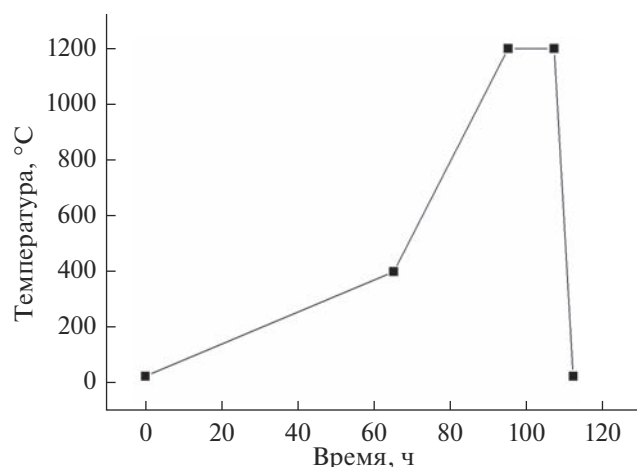


Рис. 1. Схема синтеза $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$.

ходимо для любой ростовой системы [10–12]. В то же время получить такие данные для системы $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ с привлечением традиционного оборудования для физико-химического анализа не представляется возможным из-за особенностей растворителя $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$. Хорошо известно, что расплавы щелочных боратов чрезвычайно агрессивны и при температурах выше 1000°C на воздухе реагируют с большинством известных контейнеров. Поэтому все исследования необходимо вести в закрытых установках в инертной среде. Другой отличительной особенностью боратов является их высокая вязкость и, как следствие, кинетическая заторможенность протекания процессов при нагреве и охлаждении (например, склонность растворов к значительному переохлаждению и стеклованию) [13–15].

Цель данной работы — исследование температурной зависимости растворимости Tb_2O_3 в $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ и процесса испарения высокотемпературного раствора в диапазоне температур $1055\text{—}1285^\circ\text{C}$ с привлечением ростовой установки низкоградиентного метода Чохральского с весовым контролем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ростовая установка низкоградиентного метода Чохральского с весовым контролем имеет следующие основные характеристики:

- диапазон температур $1000\text{—}1300^\circ\text{C}$;
- диапазон давления аргона в камере $0.05\text{—}1.5$ атм;
- градиент температуры по длине печи менее $1^\circ\text{C}/\text{см}$;
- чувствительность весов 0.01 г;
- размер платинового тигля — диаметр 70 , высота 150 мм;

- масса высокотемпературного раствора до 1 кг;
- точность поддержания заданной температуры 0.1°C .

Установка снабжена устройствами вытягивания и вращения затравочного кристалла и оборудована для программирования ростового процесса.

Для синтеза $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ были использованы Li_2CO_3 (ОСЧ 20-2), H_3BO_3 (ОСЧ 10-3), Tb_4O_7 (ТбО-Ж). Реактивы в стехиометрическом отношении для получения $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ помещали в платиновый тигель и нагревали пошагово на воздухе (рис. 1). Для получения необходимой концентрации к синтезированному $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ добавляли соответствующее количество Tb_4O_7 . Тигель помещали в ростовую установку, которую вакуумировали, заполняли аргоном (99.998 об. %) и нагревали до заданной температуры. Высокотемпературный пересыщенный раствор выдерживали при заданной температуре в течение 48 ч. Затем в него помещали платиновую проволоку, которая выполняла роль мешалки, и за счет теплоотвода служила центром кристаллизации. Избыток оксида тербия, находящийся на дне тигля, перекристаллизовывался на платиновую проволоку (см. рис. 2). Градиент температуры по объему расплава не превышал 5°C . За динамикой кристаллизации оксида тербия на платиновую проволоку наблюдали по изменению веса тигля, установленного на весах. Момент достижения равновесия фиксировали по неизменности веса тигля в течение 48 ч. Предел чувствительности при взвешивании в данных экспериментах составлял около 0.05 г. Проволоку с выросшей друзой кристаллов извлекали из высокотемпературного раствора и включали охлаждение печи.

После охлаждения до комнатной температуры тигель и выросшую друзу извлекали из печи и взвешивали. Друзу кристаллов отмывали в 10% -ном растворе соляной кислоты для удаления остатков растворителя. Оксид тербия в 10% -ном растворе соляной кислоты практически не растворим. Отмытую друзу кристаллов взвешивали и анализировали на содержание растворителя визуально и методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Philips PW1820/1710, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, шаг 0.02° , время накопления 1 с). При температурах выше 1000°C высокотемпературный раствор в системе $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ заметно испаряется. Пар практически количественно конденсируется на крышке платинового тигля и платиновой проволоке. Количественные характеристики процесса испарения (средняя скорость) были получены в ходе экспериментов по спонтанной кристаллизации (без введения в раствор платиновой проволоки) в диапазоне температур $1120\text{—}1285^\circ\text{C}$ путем взвешивания тигля до и после проведения эксперимента. Брутто-состав пара был исследован методом химического ана-

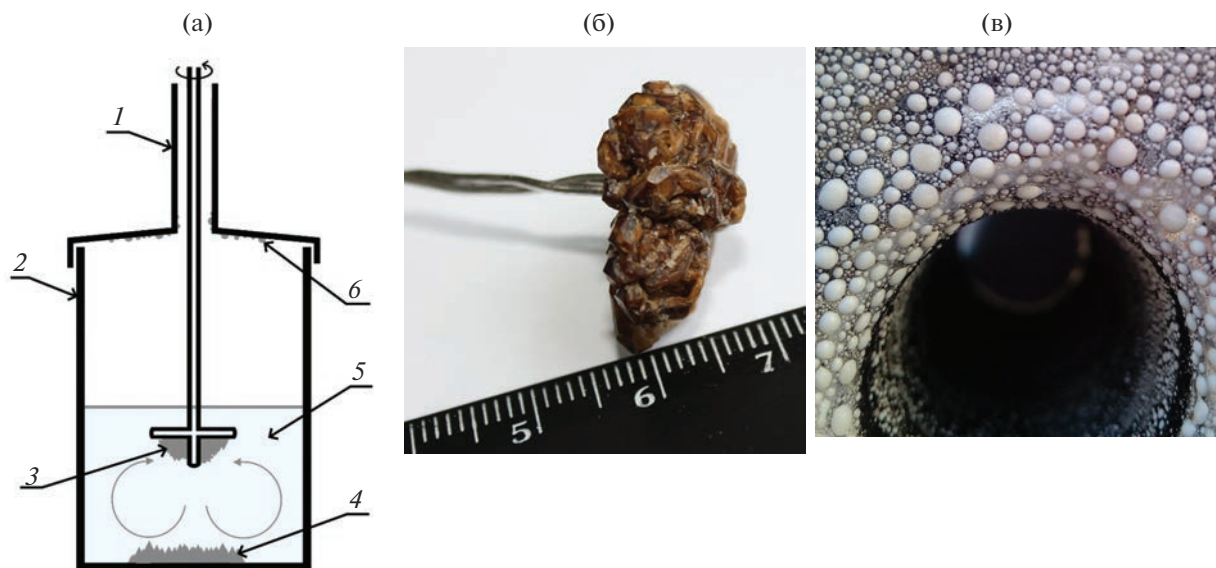


Рис. 2. Иллюстрация процесса растворимости и состава пара над раствором Tb_2O_3 в расплаве $Li_6Tb(BO_3)_3$: а — схема тигля (1 — крышка тигля, 2 — тигель, 3 — мешалка из платиновой проволоки с наросшими кристаллами оксида тербия, 4 — нерастворившиеся кристаллы оксида тербия на дне тигля, 5 — высокотемпературный раствор, 6 — конденсат пара на крышке тигля); б — мешалка из платиновой проволоки с наросшими кристаллами оксида тербия; в — конденсат на платиновой крышке.

лиза конденсата, собранного с крышки платинового тигля. Определение элементного состава конденсата проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (АЭС МП-спектрометр 4100 MP-AES, Agilent Technologies). Для приготовления растворов сравнения и пробоподготовки применяли азотную и соляную кислоты (“ос. ч.”), деионизированную воду с удельным сопротивлением ≥ 18 МОм/см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore), бор (ГСО), лития (1 мг/см^3), высокочистый металлический тербий. Навески пробы растворяли в смеси соляной и азотной кислот (1 : 1) при слабом нагревании, разбавляли раствором азотной кислоты 5 об. % и анализировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведена дифрактограмма отмытой от растворителя и растертой в порошок друзы кристаллов оксида тербия. Видно, что образец состоит из оксида тербия Tb_2O_3 кубической модификации. На дифрактограмме обнаруживается в следовых количествах фаза растворителя, по-видимому, межзеренные включения. Исследование растворимости было проведено при трех температурах (рис. 4). На рис. 4 также приведены данные [6] о составе раствора. Экстраполяция линии ликвидуса до 100% Tb_2O_3 дает температуру плавления $\sim 2400^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с данными [16].

Конденсаты паров, собранные над насыщенным раствором, были проанализированы, результаты

анализа представлены в табл. 1. Пересчет в мол. % дает отношение $Li_2O : B_2O_3$, близкое к 4 : 1. С повышением температуры в конденсате возрастает содержание оксида тербия. Состав насыщенного раствора определяли по рис. 4 как функцию температуры. Поскольку потеря массы раствора за счет испарения происходила в некотором диапа-

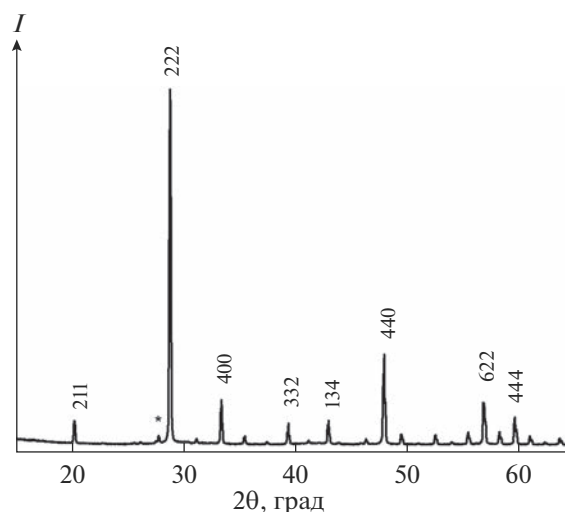
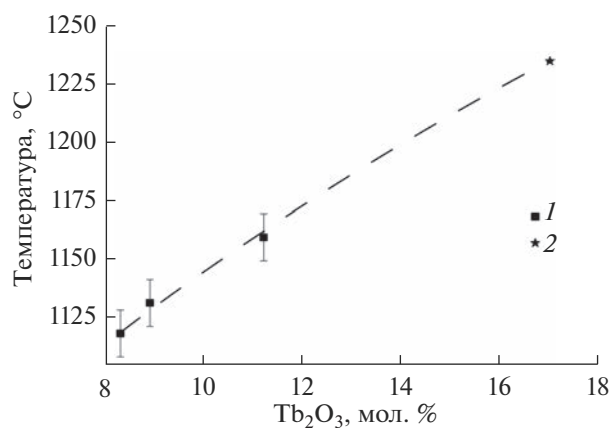


Рис. 3. Дифрактограмма отмытого от растворителя оксида тербия (показаны основные рефлексы фазы кубического оксида тербия (PDF № 65-3180), звездочкой обозначен основной рефлекс $11\bar{2}$ фазы $Li_6Tb(BO_3)_3$ — остатка растворителя).

Таблица 1. Физико-химические характеристики насыщенного раствора Tb_2O_3 в расплаве $Li_6Tb(BO_3)_3$

$t, ^\circ C$	Tb_2O_3 , мол. %	Состав конденсата пара, мас. %			Средняя скорость испарения, г/(см ² с)
		Li	B	Tb	
1085–1055	—	27	13	<0.5	—
1125–1120	8.6	26	14	0.7	5×10^{-9}
1175–1140	12.5–10	25	13	8	—
1250	18	26	10	10	—
1220–1200	16–14	—	—	—	6×10^{-8}
1250–1230	18–16.5	—	—	—	2×10^{-7}
1285–1265	21–19	—	—	—	2×10^{-6}

**Рис. 4.** Растворимость оксида тербия в $Li_6Tb(BO_3)_3$: 1 – результаты настоящей работы, 2 – данные [6].

зоне температуры, то эти данные представлены как средняя скорость испарения в этом диапазоне. В области температур выше $1230^\circ C$ скорость испарения раствора возрастает настолько, что для роста кристаллов в открытых тиглях уже потребуются учет влияния процесса испарения на изменение состава раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое исследование системы Tb_2O_3 – $Li_6Tb(BO_3)_3$ подтвердило ее перспективность для роста кристаллов оксида тербия кубической модификации. Установлено, что с повышением температуры растворимость оксида тербия в $Li_6Tb(BO_3)_3$ возрастает и при $1285^\circ C$ достигает 21 мол. %. Из раствора оксид тербия может быть перекристаллизован на платиновую проволоку в виде кубической модификации.

При исследовании процесса испарения насыщенного раствора в области температур 1055 – $1285^\circ C$ было показано, что раствор испаряется инконгруэнтно. В составе пара основными компонентами являются оксиды лития и бора в соотноше-

нии, близком к $Li_2O : B_2O_3 = 4 : 1$. При повышении температуры испарения в составе пара возрастает содержание оксида тербия и при $1250^\circ C$ соотношение оксидов в паре равно $Li_2O : B_2O_3 : Tb_2O_3 = 62 : 15 : 1$. При температуре выше $1230^\circ C$ следует учитывать влияние процесса испарения на изменение состава раствора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02079).

Исследование также поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хазанов Е.А. Термооптика магнитоактивной среды: изолятора Фарадея для лазеров с высокой средней мощностью // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 9. С. 975–1000. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.03.037829>
- Kränkel C. Rare-Earth-Doped Sesquioxides for Diode-Pumped High-Power Lasers in the 1-, 2-, and 3- μm Spectral Range// IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2015. V. 21. № 1. P. 1602013. doi: 10.1109/JSTQE.2014.2346618
- Dai J., Li J. Promising Magneto-Optical Ceramics for High Power Faraday Isolators // Scr. Mater. 2018. V. 155. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.031>
- Snetkov I., Yakovlev A., Starobor A., Balabanov S., Permin D., Rostokina E., Palashov O. Thermo-Optical Properties of Terbium Sesquioxide (Tb_2O_3) Ceramics at Room Temperature // Opt. Lett. 2021. V. 46. № 15. P. 3592–3595. <https://doi.org/10.1364/OL.433045>
- Hu D., Li X., Zhang L., Snetkov I., Chen P., Dai Z., Balabanov S., Palashov O., Li J. Terbium (III) Oxide (Tb_2O_3) Transparent Ceramics by Two-Step Sintering from Precipitated Powder// Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 7. P. 73–86. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8070073>
- Veber P., Velázquez M., Gadret G., Rytz D., Peltz M., Decourt R. Flux Growth at $1230^\circ C$ of Cubic Tb_2O_3 Single

- Crystals and Characterization of Their Optical and Magnetic Properties // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 492–497.
<https://doi.org/10.1039/C4CE02006E>
7. Snetkov I., Permin D., Balabanov S., Palashov O. Wavelength Dependence of Verdet Constant of $Tb^{3+} : Y_2O_3$ Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 161905.
<https://doi.org/10.1063/1.4947432>
 8. Zinkevich M. Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 597–647.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
 9. Федоров П.П., Назаркин М.В., Закалюкин Р.М. К вопросу о полиморфизме и морфотропии полупроводников редкоземельных элементов // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 316–321.
 10. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
 11. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.
 12. Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л. Двойные фториды лития и редкоземельных элементов — материалы фотоники. I. Физико-химическая характеристика // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 235–257.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030046>
 13. Дергин А.А., Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И. Люминесцентные свойства стекол на основе тетрабората лития, легированных Sm^{3+} и Gd^{3+} // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 421–427.
<https://doi.org/10.31857/S0132665121040065>
 14. Мельчаков С.Ю., Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В., Ягодин Д.А. Вязкость и свободная энергия активации вязкого течения натриевообратных расплавов // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 253–261.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122030064>
 15. Хохряков А.А., Мельчаков С.Ю., Самойлова М.А., Рябов В.В. Исследование зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения литиевообратных расплавов от содержания оксида лития // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 5. С. 562–568.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22050050>
 16. Adachi G., Imanaka N. The Binary Rare Earth Oxides // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1479–1514.
<https://doi.org/10.1021/cr940055h>

УДК 546.161+541.12.012

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$

© 2023 г. А. А. Александров^{1, 2}, А. Г. Брагина¹, Н. И. Сорокин³, В. В. Воронов¹,
А. А. Лугинина¹, С. В. Кузнецов¹, В. К. Иванов², П. П. Федоров^{1, *}

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

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

³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллографии и фотоники”
Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Порошки фторидов бария-лантана синтезированы из нитратов бария и лантана в расплаве нитрата натрия с использованием фторида натрия в качестве фторирующего агента при 350 и 450°C. Пятикратный избыток фторида натрия предотвращает пиролиз. Выявлено образование фазы переменного состава флюоритовой структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.3 < x < 0.5$), обладающей высокой ионной проводимостью 2.3×10^{-4} См/см при 500 К и энтальпией активации ионного переноса 0.50 ± 0.01 эВ.

Ключевые слова: фторид бария, фторид лантана, флюорит, гидролиз, синтез в солевом расплаве, нитрат натрия, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X23030016, EDN: YQIUKN

ВВЕДЕНИЕ

Система $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ привлекает внимание исследователей на протяжении многих лет [1–15]. Гетеровалентные твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0.52$) и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($y \leq 0.13$), образующиеся на основе компонентов, являются типичными примерами сильной нестехиометрии [16–18] и характеризуются высокой фтор-ионной электропроводностью [2–4, 8–12]. Эти фазы интересны как с фундаментальной точки зрения [19], так и для разработки различных электрохимических устройств [20–24]. Для выяснения атомного (кластерного) строения твердых растворов в этой системе применяются различные методы исследования [5, 7–11, 13, 15].

Образцы твердых растворов в этой системе могут быть получены различными способами, а именно: выращиванием монокристаллов из расплава [25], твердофазным спеканием [1], соосаждением из водных растворов [26], механохимическим синтезом [8]. Каждый из методов имеет свои ограничения. Нами предварительно [27] показана возможность синтеза твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ путем химической реакции в расплаве нитрата натрия.

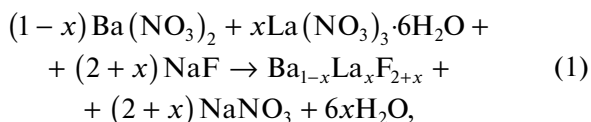
Целью данной работы является систематическое исследование фазообразования в системе $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ путем проведения синтезов из нитратного расплава, а также изучение электропроводности образцов, синтезированных таким способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фторидов получали методом синтеза в солевом расплаве нитрата натрия [28, 29]. Исходные реагенты использовали без дополнительной подготовки: нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ОСЧ 10-2, “Реахим”), гексагидрат нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99% по катионным примесям, “Ланхит”), фторид натрия NaF (“х. ч.”, “Химмед”), нитрат натрия NaNO_3 (“х. ч.”, “Химмед”). Фторид натрия брали в пятикратном мольном избытке, а нитрат натрия — в десятикратном мольном избытке к массе продукта.

Навески фторирующего агента NaF и растворителя NaNO_3 сразу переносили в глазурованный фарфоровый тигель, а навески нитрата бария и гексагидрата нитрата лантана смешивали и гомогенизировали в агатовой ступке, после чего добавляли в тигель. Полученную смесь гомогенизировали в фарфоровом тигле и нагревали в муфельной

печи со скоростью 10°C/мин. Уравнение реакции синтеза может быть записано в следующем виде:



где $0 \leq x \leq 1$.

После остывания печи спек отделяли от тигля. Часть спека отбирали на рентгенофазовый анализ (РФА). Спек трижды промывали бидистиллированной водой для удаления избытка NaF и NaNO₃. Для контроля за удалением нитрат-ионов использовали качественную реакцию: раствор дифениламина (1 мас. %) в концентрированной серной кислоте прикапывали к пробе. Осадок после промывок сушили под ИК-лампой при температуре 45°C.

РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с CuK_α-излучением. Рентгенограммы были получены в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с временем набора сигнала 0.4 с на точку и шагом $0.02^\circ 2\theta$. Обработку данных проводили в программном обеспечении TOPAS.

Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) получены на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполнен с использованием приставки Oxford Instruments X-MAX 80 мм² (Великобритания).

Для проведения химического анализа навеску перетертого в агатовой ступке образца помещали в стеклоуглеродную чашку и трижды обрабатывали концентрированной серной кислотой, упаривая досуха. Затем осадок сульфатов обрабатывали бидистиллированной водой и количественно переносили на беззольный фильтр, раствор переносили в колбу Эрленмейера на 250 мл. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы. Осадок анализировали на содержание Ba гравиметрическим методом. Фильтрованный раствор в колбе Эрленмейера анализировали на содержание лантана комплексонометрическим титрованием с использованием трилона Б и индикатора ксиленолового оранжевого при pH 5.5–6.0 в присутствии ацетатного буферного раствора.

Электропроводность σ_{dc} керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц. Керамические образцы готовили прессованием при комнатной температуре. Импедансные измерения проводили в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 396–833 К в режиме охлаждения. Погрешность при определении значений σ_{dc} составля-

ла 5%. Наличие в спектрах импеданса электрохимических ячеек Ag(C)|керамика|Ag(C) блокирующего эффекта от инертных (Ag, C) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых образцах.

Объемное сопротивление керамики R_{cer} находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Удельную электропроводность σ_{dc} керамических образцов рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где h – толщина образца, S – площадь электрода. Величина σ_{dc} включает в себя все процессы электропереноса в керамике – внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из-за наличия воды в исходном реактиве возникла необходимость проверки возможности протекания реакции пиролизного гидролиза в процессе синтеза. Для отработки методики мы исследовали влияние количества фторирующего агента на синтез фторида лантана. Фторид лантана гидролизуетсся существенно легче, чем фторид бария [30]. Были проведены синтезы LaF₃ при температуре 450°C и времени 2 ч. Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1. Соотношения исходных компонентов даны в виде отношения La(NO₃)₃·6H₂O : NaF.

При недостатке фторирующего агента на рентгенограмме наряду с отражениями гексагональной фазы трифторида лантана LaF₃ (PDF-2, card #00-032-0483) видны пики тетрагональной фазы оксифторида LaOF (PDF-2, card #01-089-5168) (рис. 1а). Как видно из рис. 1б, слабый пик 101 при 26.6° относится к фазе LaOF и появляется на рентгенограмме образца со стехиометрическим соотношением реагентов. Использование пятикратного избытка фторирующего агента препятствует протеканию реакции гидролиза и приводит к образованию целевого трифторида лантана. Следует отметить, что дальнейшее увеличение количества фторирующего агента может приводить к образованию тетрафторлантаната натрия NaLaF₄ [28]. Температура устойчивости этой фазы при синтезах из раствора в расплаве лежит выше 350°C [31].

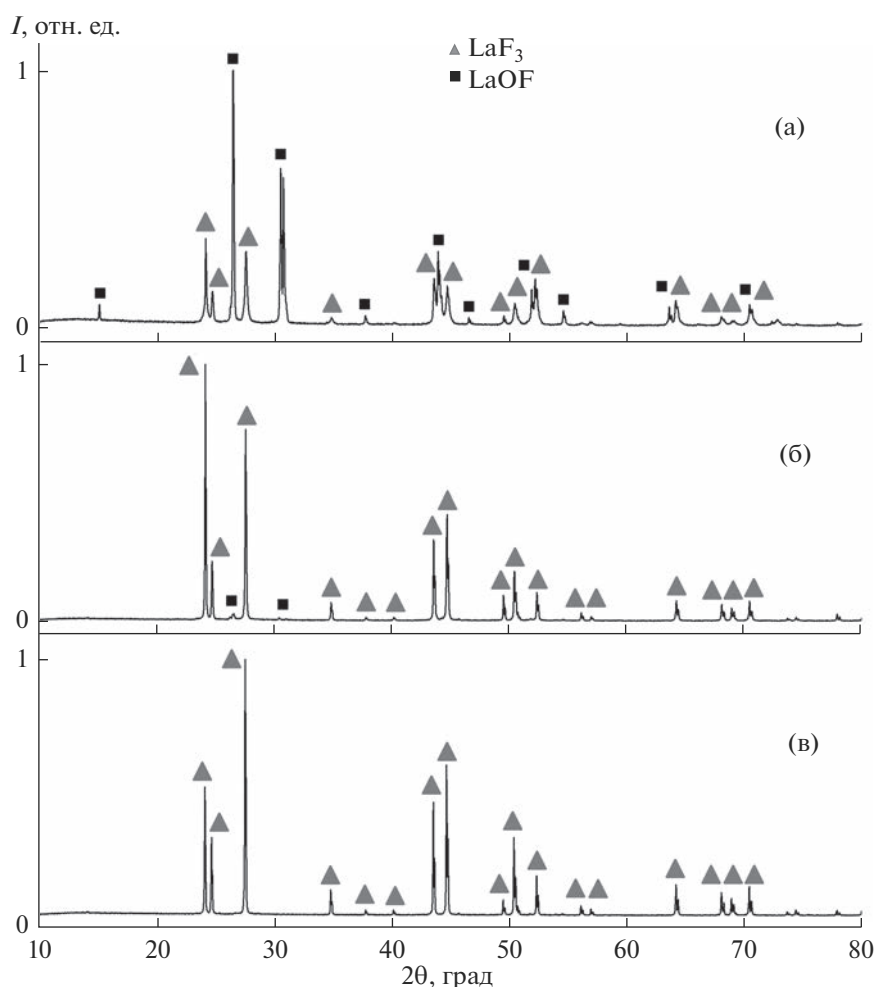


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) (см. табл. 1).

Таким образом, пятикратный мольный избыток фторида натрия является оптимальным.

Низкотемпературное фазообразование в системе $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ было исследовано при 350°C и времени выдержки 2 ч. Проведен синтез образцов номинального состава $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, где x варьировали от 0 до 1 с шагом 0.1. Результаты исследования синтезированных образцов приведены на рис. 2–4.

На рентгенограммах образцов с содержанием фторида лантана 0.1, 0.2 и 0.3 есть рефлексы, относящиеся к трем фазам: фториду лантана, фториду бария и твердому раствору со структурой флюорита (фаза F) (рис. 2б–2г). При увеличении содержания лантана до $x = 0.4$ и выше удалось синтезировать образцы без включения фазы BaF_2 , но выросла интенсивность линий LaF_3 , также наблюдались пики фазы F (рис. 2д–2к). Индивидуальные

Таблица 1. Соотношения исходных компонентов и результаты РФА образцов LaF_3

Образец	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaF}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
		LaF_3 , пр. гр. $P\bar{3}c1$		LaOF , пр. гр. $P4/nmm$	
1	1 : 0.5	7.188(1)	7.355(1)	4.104(1)	5.849(1)
2	1 : 1	7.188(1)	7.354(1)	Присутствуют 2 пика LaOF	
3	1 : 5	7.189(1)	7.352(1)	—	—

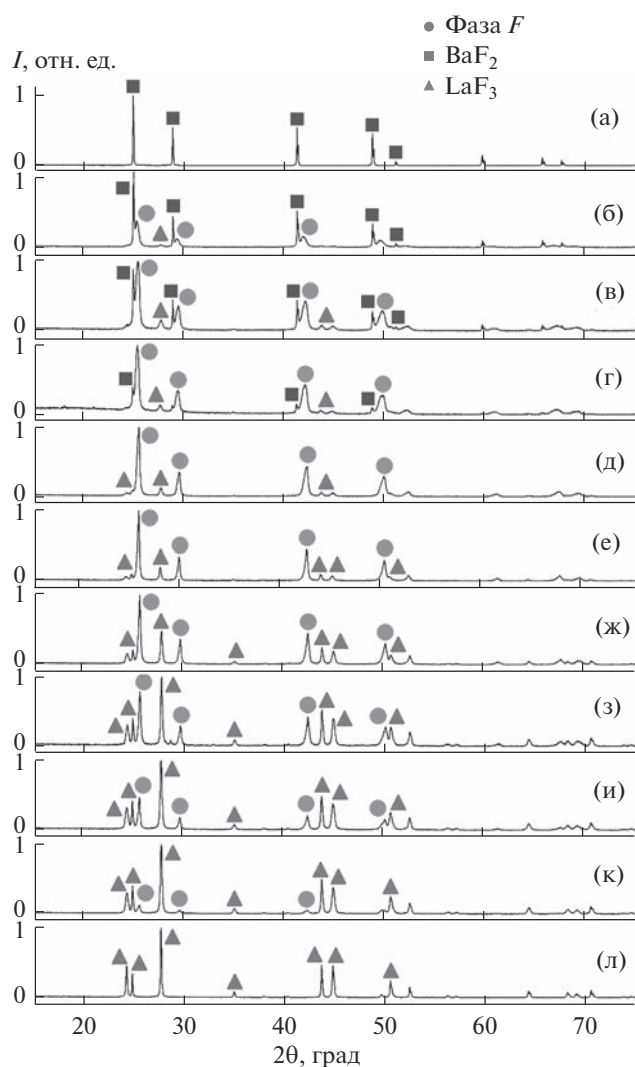


Рис. 2. Рентгенограммы образцов номинального состава Ba_{1-x}La_xF_{2+x}, синтезированных при температуре 350°C, с $x = 0$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г), 0.4 (д), 0.5 (е), 0.6 (ж), 0.7 (з), 0.8 (и), 0.9 (к), 1 (л).

фториды BaF₂ и LaF₃ получились однофазными, без следов протекания гидролиза (рис. 2а, 2л).

В табл. 2 представлены параметры решетки всех фаз, а также содержание фторида лантана во флюоритовом твердом растворе Ba_{1-x}La_xF_{2+x}, рассчитанное по уравнению

$$a = a_0 + kx, \quad (4)$$

где $a_0 = 6.200 \text{ \AA}$ – параметр решетки BaF₂ (PDF-2, card #00-004-0452), a – экспериментальный параметр решетки, $k = -0.3033$ [1].

На рис. 3 приведены РЭМ-снимки. Из представленных микрофотографий можно сделать вывод о том, что наиболее близок к однофазному образец с $x = 0.4$ (рис. 3б), однако на его рентгенограмме присутствуют пики LaF₃. На рис. 3г представлена микрофотография синтезированного фторида лантана. Видны частицы в форме шестиугольных призм фторида лантана с поперечным размером порядка 200 нм.

Таким образом, в случае синтеза при температуре 350°C можно выделить две концентрационные области. В первой – при содержании фторида лантана от 0.1 до 0.3 – одновременно существуют три фазы: BaF₂, LaF₃ и Ba_{1-x}La_xF_{2+x} (фаза F). Во второй – при номинальном содержании фторида лантана от 0.4 до 0.9 – существуют две фазы: LaF₃ и Ba_{1-x}La_xF_{2+x}. При этом максимальное содержание LaF₃ в твердом растворе достигает $x \approx 0.55$. Отметим, что одновременное существование трех фаз в двухкомпонентной системе, согласно правилу Гиббса, возможно только в точке невариантного равновесия, однако мы наблюдаем три фазы в широком интервале концентраций. Отсюда можно сделать вывод о том, что при 350°C за 2 ч равновесие не достигается.

Таблица 2. Рассчитанные параметры решетки фаз в образцах номинального состава Ba_{1-x}La_xF_{2+x} и содержание фторида лантана в флюоритовом твердом растворе (F) (синтез при 350°C, 2 ч)

x	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	Содержание LaF ₃ в фазе F , мол. %
	LaF ₃		фаза F	BaF ₂	
0	—	—	—	6.1911(7)	—
0.1	7.180(2)	7.3421(3)	6.104(1)	6.190(1)	31.6
0.2	7.177(5)	7.337(4)	6.078(1)	6.181(1)	40.2
0.3	7.189(3)	7.331(6)	6.0843(5)	6.1966(3)	38.1
0.4	7.18(1)	7.32(1)	6.064(1)	—	44.8
0.5	7.1917(6)	7.351(2)	6.0561(3)	—	47.4
0.6	7.158(5)	7.322(2)	6.033(2)	—	55.1
0.7	7.165(4)	7.328(6)	6.038(2)	—	53.4
0.8	7.169(5)	7.333(6)	6.046(2)	—	50.8
0.9	7.164(6)	7.330(8)	6.051(3)	—	49.1
1	7.178(1)	7.345(1)	—	—	—

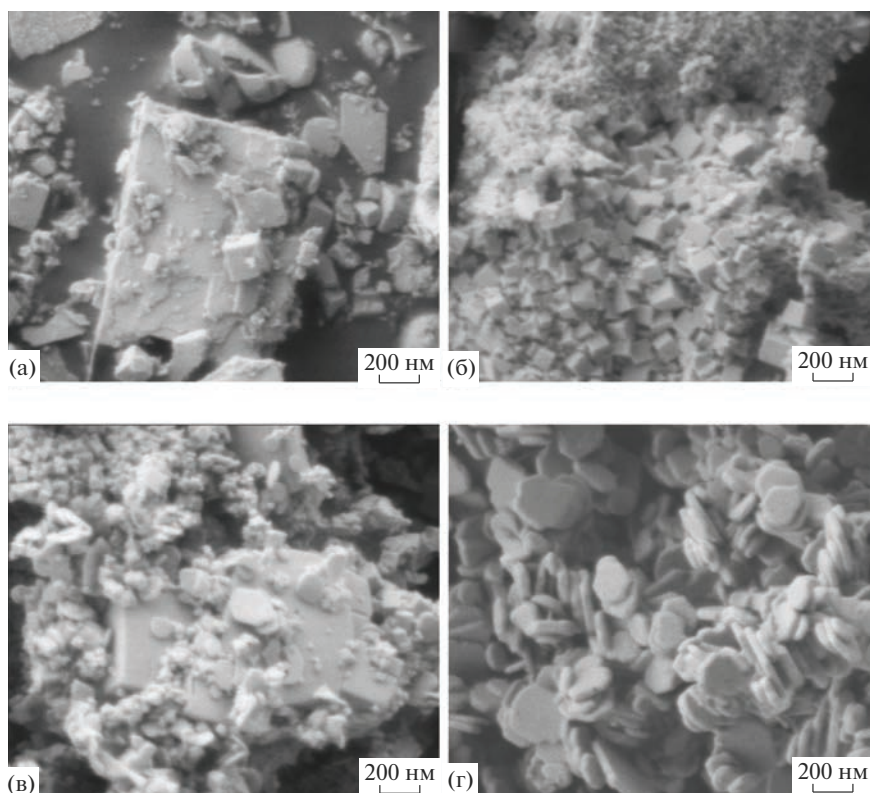


Рис. 3. РЭМ-изображения образцов номинального состава $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, синтезированных при температуре 350°C и времени выдержки 120 мин, с $x = 0.2$ (а), 0.4 (б), 0.6 (в), 1 (г).

Нитрат натрия устойчив в присутствии 5 мол. % NaF до температуры 492°C [32], поэтому синтезы можно проводить в широком интервале температур — от плавления (308°C) до 492°C.

В работе исследована кинетика протекания реакции (1) при 450°C. В муфельную печь были загружены 6 образцов с одинаковыми навесками с номинальным содержанием фторида лантана $x = 0.33$. После нагрева до 450°C образцы поочередно удаляли из горячей зоны — через 10, 20, 40, 60, 120, 360 и 7260 мин. Результаты приведены на рис. 4 и в табл. 3.

На рентгенограммах, приведенных на рис. 4а и 4б, видны рефлексы второй фазы — трифторида лантана, а на остальных — только пики флюоритового твердого раствора (фазы *F*).

На рис. 5 представлены расчеты параметра решетки, области когерентного рассеяния (ОКР), величины микронапряжений и соотношения интенсивностей самых сильных отражений фазы *F* и трифторида лантана в зависимости от времени синтеза. Видно, что при температуре 450°C зависимости выходят на насыщение при $\tau \approx 1$ ч. Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о хорошей сходимости результатов определения химического состава разными методами. Для синтезированных

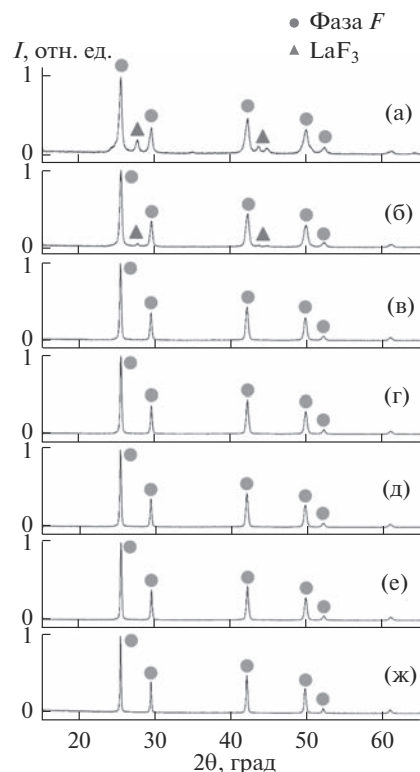


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, синтезированных при температуре 450°C и времени выдержки 10 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г), 120 (д), 360 (е), 7260 мин (ж).

Таблица 3. Параметр решетки и содержание LaF_3 в фазе F

Образец	Время выдержки, мин	a , Å (± 0.001)	C , мол. %		
			расчет по уравнению (4)	по данным РСМА	по данным хим. анализа
F1768-I	10	6.070	42.9 ± 0.5	50 ± 2	—
F1768-II	20	6.065	44.6 ± 0.5	42 ± 2	—
F1768-III	40	6.077	40.5 ± 0.5	40 ± 2	39.3 ± 1.0
F1768-IV	60	6.079	39.9 ± 0.5	40 ± 2	—
F1768-V	120	6.079	39.9 ± 0.5	41 ± 2	39.7 ± 1.0
F1768-VI	360	6.080	39.4 ± 0.5	39 ± 2	—
F1768-VII	7260	6.079	39.9 ± 0.5	38 ± 2	—

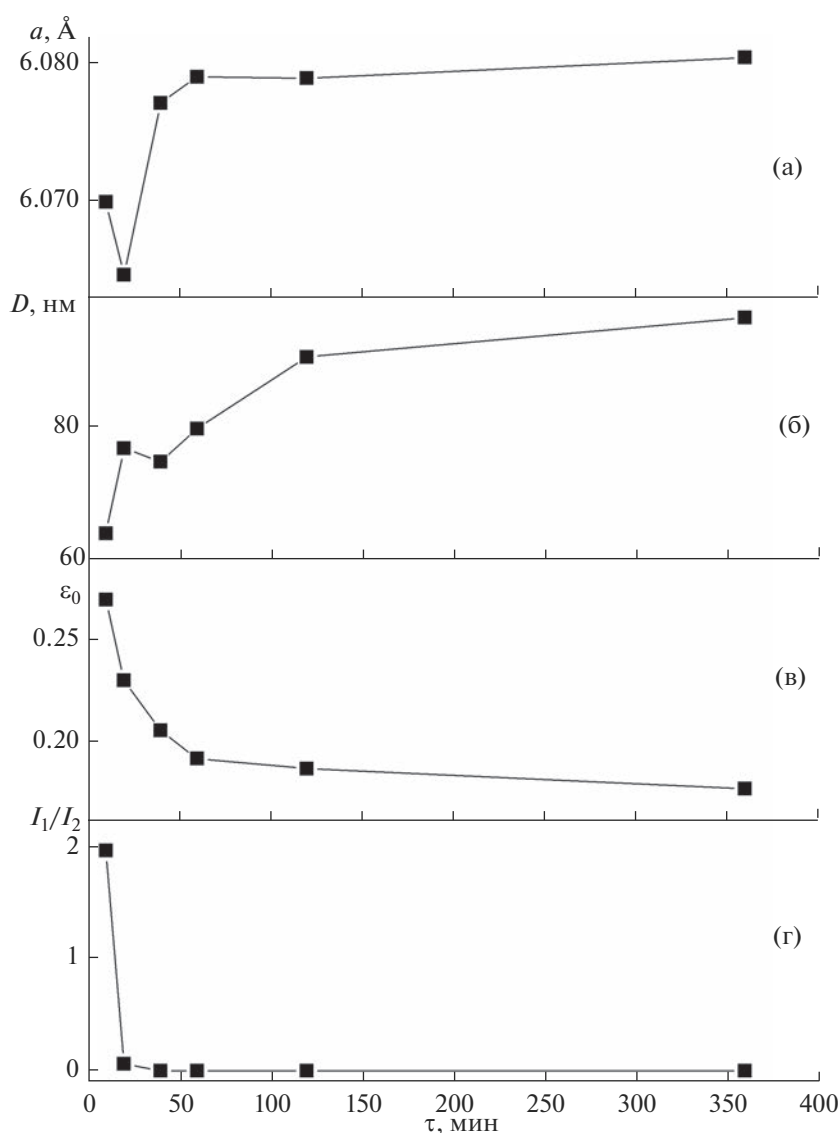
Примечание. $t = 450^\circ\text{C}$.

Рис. 5. Временные зависимости по результатам РФА: а — параметр решетки твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (фаза F); б — размеры ОКР; в — величины микронапряжений; г — зависимость отношения интенсивностей самых сильных отражений LaF_3 и фазы F (I_1 — интенсивность отражения 111 LaF_3 , I_2 — интенсивность отражения 111 фазы F).

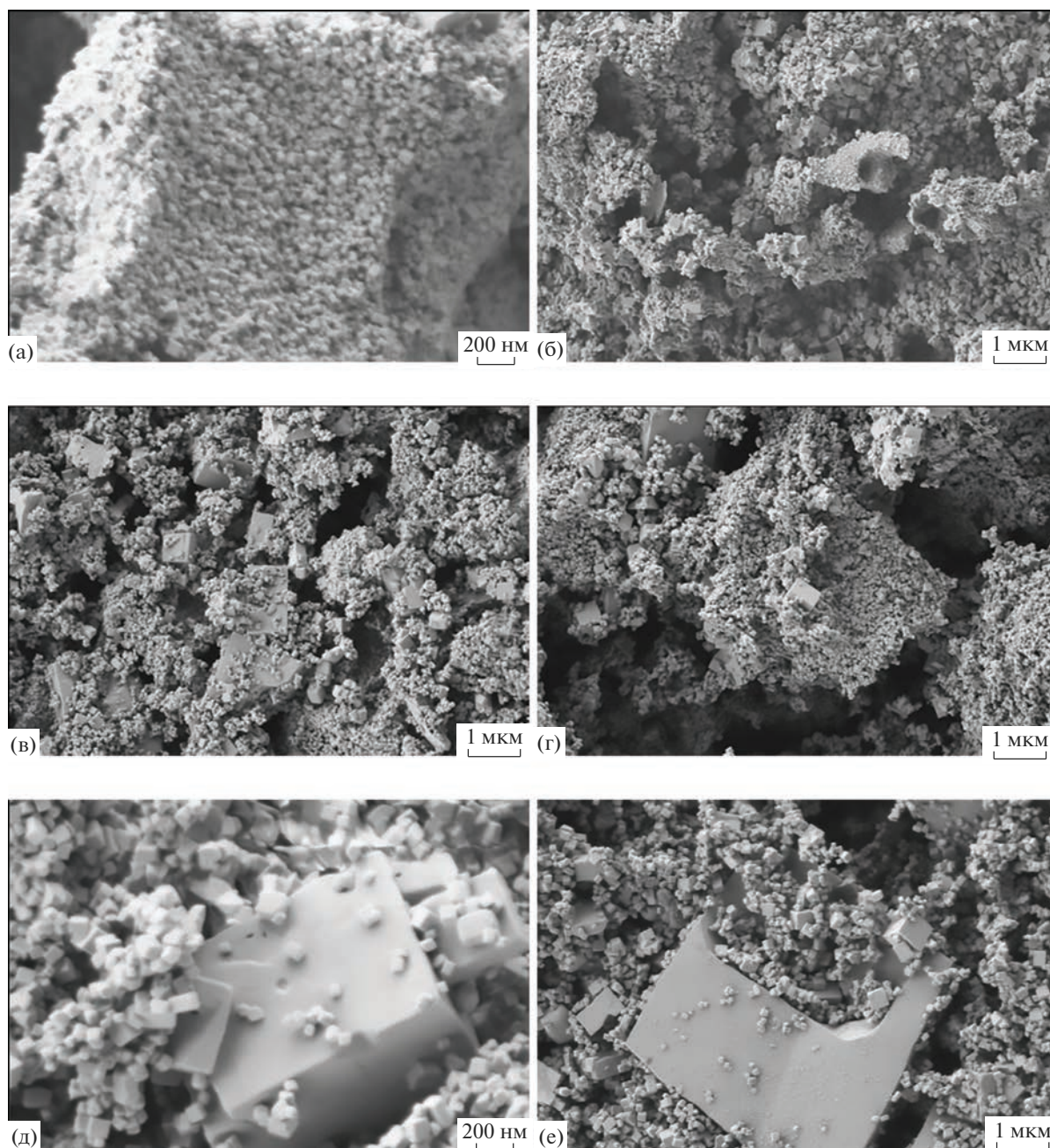


Рис. 6. РЭМ-изображения образцов $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, синтезированных при температуре 450°C и времени выдержки 10 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г), 360 (д), 7260 мин (е).

ных образцов после достижения равновесия можно принять состав $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$.

На рис. 6 приведены микрофотографии РЭМ. Обращает на себя внимание наличие наряду с мелкими однородными наночастицами $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ крупных ограненных частиц микронных размеров. Судя по данным РСМА, крупная и мелкая фракции имеют одинаковый состав. По-видимому, образование продукта реакции (1) идет по ме-

ханизму освалядового созревания: крупные частицы растут за счет поглощения мелких.

Для измерения электропроводности были спрессованы поликристаллические таблетки диаметром 3 и толщиной 1.2–1.6 мм под давлением 500 МПа, время под нагрузкой 5–10 мин (образцы F1768-IVa, F1768-V, F1768-VI). В качестве электродов для этих образцов использовали серебряную пасту Leitsilber. Образец F1768-IVб диаметром 13 и толщиной 1.5 мм был спрессован под

Таблица 4. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для керамических образцов $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, полученных из нитратного расплава

Образец	A , См К/см	E_a , эВ	σ_{dc} , См/см (при 500 К)
F1768-IVa			
Первое измерение	5.24×10^3	0.50 (791–396 К)	1.1×10^{-4}
Второе измерение	5.86×10^3	0.49 (796–621 К)	1.4×10^{-4}
F1768-IVб	1.37×10^4	0.50 (833–503 К)	2.3×10^{-4}
F1768-V	9.94×10^3	0.53 (794–522 К)	8.9×10^{-5}
F1768-VI	2.19×10^4	0.59 (790–397 К)	5.1×10^{-5}

давлением 7 МПа, время под нагрузкой 10 мин. В качестве электродов для этого образца использовали графитовую пасту DAG-580.

На рис. 7, 8 и в табл. 4, 5 приведены результаты измерений электропроводности образцов $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ в сравнении с литературными данными. С целью проверки воспроизводимости результатов для образца F1768-IVa было проведено повторное измерение. Можно видеть, что энергия активации ионного переноса в образцах F1768-IVa и F1768-IVб практически совпадает и равна $E_a = 0.50 \pm 0.01$ эВ. Повторное измерение для образца F1768-IVa приводит к возрастанию величины σ_{dc} при 500 К на ~30%, что связано, по-видимому, с уплотнением

керамики. Различие в значениях σ_{dc} в 2 раза для образцов F1768-IVa и F1768-IVб обусловлено разными режимами прессования. Выяснение причин этого явления требует дополнительных исследований.

На зависимостях $\sigma_{dc}(T)$ не наблюдаются какие-либо особенности в исследованном интервале температур. Наилучшими электрофизическими характеристиками обладает образец F1768-IVб. Можно сделать вывод, что низкотемпературный синтез из нитратного расплава позволяет получать

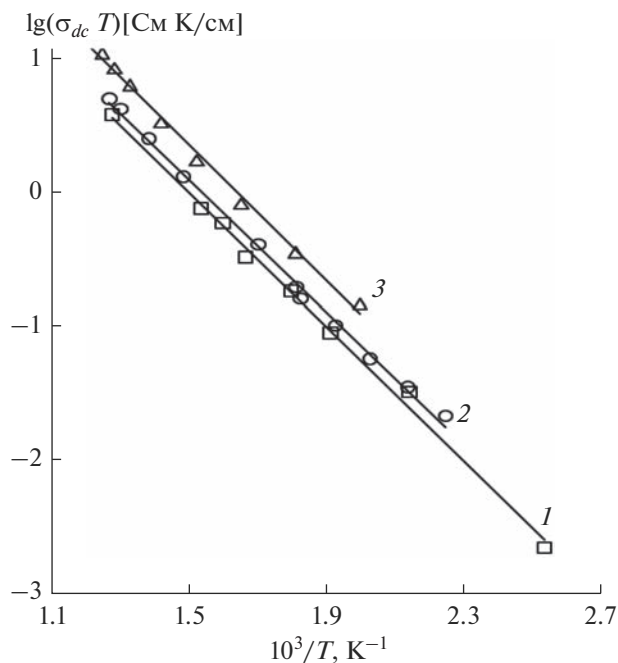


Рис. 7. Температурные зависимости ионной проводимости твердого раствора $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, полученного из нитратного расплава при продолжительности синтеза $\tau = 60$ мин: 1 – образец F1768-IVa, первое измерение; 2 – образец F1768-IVa, второе измерение; 3 – образец F1768-IVб.

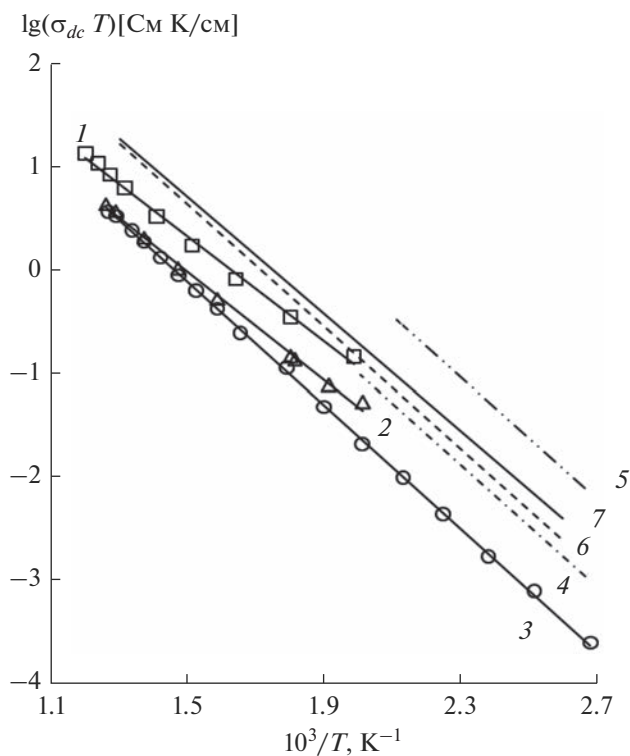


Рис. 8. Температурные зависимости ионной проводимости твердого раствора $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, синтезированного из нитратного расплава (1 – образец F1768-IVб, 2 – образец F1768-V, 3 – образец F1768-VI), механо-синтезом (4 – нанокерамика [8], 5 – нанокерамика [22]) и направленной кристаллизацией из расплава (6 – монокристалл [2], 7 – монокристалл [4]).

Таблица 5. Вид образца, метод получения и ионная проводимость твердого раствора $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ со структурой флюорита

Вид образца	Метод получения	$\sigma_{dc} \times 10^4$, См/см	T , К	Источник
Керамика (образец F1768-IV6)	Раствор-расплавная кристаллизация	2.3	500	Настоящая работа
Керамика	Механосинтез	2.0	500	[8]
Керамика	Механосинтез	6.9	473	[22]
Керамика	Механосинтез	~5	500	[11]
Монокристалл	Метод Бриджмена	2.5	500	[2]
Монокристалл $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2-x}$ ($x = 0.393$)	Метод Бриджмена	3.9	500	[4]

фазу состава $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ флюоритовой структуры, обладающую высокой ионной проводимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования фазообразования в системе $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$, согласно данным настоящей работы и [27], свидетельствуют о том, что при в температурном интервале 350–450°C формируется единственная промежуточная фаза F , рентгенограмма которой указывает на флюоритовую структуру, а область существования стягивается к составу $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$. Примечательно, что область гомогенности этой фазы не простирается до чистого компонента BaF_2 , имеющего флюоритовую структуру, а отделена от него двухфазной областью. Эти результаты также соответствуют данным, полученным при осаждении из водных растворов [26].

Можно предположить, что в системе $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ образуется низкотемпературная упорядоченная флюоритоподобная фаза состава $\text{Ba}_4\text{La}_3\text{F}_{17}$. Фазы такой структуры выявлены в системах $\text{BaF}_2\text{—RF}_3$ для всех редкоземельных элементов за исключением лантана [33, 34]. Они характеризуются тригональным искажением кубической решетки с тонким щеплением основных линий на рентгенограммах и появлением слабых сверхструктурных отражений. В данной работе не наблюдается соответствующих искажений на рентгенограмме фазы F . По-видимому, для этого необходимы более тонкие методы исследования (электронная дифракция, использование синхротронного излучения) и/или увеличение продолжительности синтеза. Можно предположить, что фазовая диаграмма системы $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ в низкотемпературной области аналогична фазовым диаграммам систем $\text{BaF}_2\text{—NdF}_3$ [35] и $\text{UO}_2\text{—UO}_3$ [36] с переходом упорядоченной флюоритоподобной фазы в неупорядоченный твердый раствор при повышении

температуры. При этом установлено резкое отличие от низкотемпературной области фазовой диаграммы системы $\text{SrF}_2\text{—LaF}_3$, в которой упорядоченная фаза не образуется [31].

Области гомогенности твердых растворов на основе компонентов в системе $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ при 450°C, судя по параметрам решетки синтезированных образцов, малы. Однако заметим, что в неравновесных условиях (350°C), по-видимому, удастся получить твердый раствор $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ небольшой концентрации (см. табл. 2).

Измерения методом импедансной спектроскопии показали, что электрофизические характеристики твердого раствора $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, синтезированного из нитратного расплава, соответствуют уровню ионной проводимости аналогичных твердых электролитов, полученных механохимическим синтезом (керамика) и направленной кристаллизацией из расплава (монокристаллы).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН, ЦКП ИОНХ РАН и ФНИЦ “Кристаллографии и фотоники” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. Phase Diagrams of $\text{BaF}_2\text{—(Y,Ln)F}_3$ Systems // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. P. 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
2. Wapenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J. Conductivity Enhancement in Fluorite-Structured $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions // Solid State Ionics.

1981. V. 2. P. 145.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90172-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7)
3. *Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P., Mariani E., Svantner M.* Ionic Conductivity in the Single Crystals of Non-Stoichiometric Fluorite Phases $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R = Y, La-Lu) // *Solid State Ionics*. 1982. V. 6. P. 331.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90018-2)
 4. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Nonstoichiometric Fluorite-type $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = La-Lu) Phases // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. P. 269.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90466-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90466-9)
 5. *Kolesik M., Tnega D., Sobolev B.P.* A Study of the Disorder in Heavily Doped $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ by Raman Scattering // *Phys. Status Solidi B*. 1990. V. 160. P. 375–380.
 6. *Tu J.J., Sievers A.J.* Experimental Study of Raman-Active Two-Level Systems and the Boson Peak in LaF₃-Doped Fluorite Mixed Crystals // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. № 094206.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094206>
 7. *Аминов Л.К., Куркин И.Н., Курзин С.П., Громов И.А., Мамин Г.В., Рахматуллин Р.М.* Обнаружение кубооктаэдрических кластеров в смешанных кристаллах $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ методом ЭПР // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 11. С. 1990–1993.
 8. *Preishuber-Pflügl F., Bottke P., Pregartner V., Bitschnau B., Wilkening M.* Correlated Fluorine Diffusion and Ionic Conduction in the Nanocrystalline F-Solid Electrolyte $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ -¹⁹FT_{1(p)} NMR Relaxation vs. Conductivity Measurements // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9580–9590.
<https://doi.org/10.1039/C4CP00422A>
 9. *Rammutla K.E., Comins J.D., Erasmus R.M., Netshisaulu T.T., Ngoepe P.E., Chadwick A.V.* Light Scattering and Computer Simulation Studies of Superionic Pure and La-Doped BaF₂ // *Chem. Phys.* 2016. V. 467. P. 6–12.
 10. *Chable J., Martin A.G., Bourdin A., Body M., Legein C., Jouanneaux A., Crosnier-Lopez M.-P., Galven C., Dieu-donne B., Leblanc M., Demourgues A., Maisonneuve V.* Solid Electrolytes: from Microcrystalline to Nanostructured Tysonite-type $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$ // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 692. P. 980.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
 11. *Mori K., Mineshige A., Saito T., Sugiura M., Ishikawa Y., Fujisaki F., Namba K., Kamijama T., Otomo T., Abe T., Fukunaga T.* Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion Pathways in Fast-fluoride-ion Conductivity Solid Electrolyte $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. V. 3. P. 2873–1880.
<https://doi.org/10.21/acsam.9b02494>
 12. *Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I.* $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ Solid Solution Crystals as an Effective Solid Electrolyte: Growth and Properties // *Crystals*. 2021. V. 11. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.3390/cryst11060629>
 13. *Sulyanova E., Karimov D.N., Sobolev B.P.* Displacements in the Cationic Motif of Nonstoichiometric Fluorite Phases $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ as a Result of the Formation of {Ba₈[R₆F₆₈₋₆₉]} Clusters: III. Defect Cluster Structure of the Nonstoichiometric $Ba_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ Phase and its Dependence on Heat Treatment // *Crystals*. 2021. V. 11. № 4. P. 447.
<https://doi.org/10.3390/cryst11040447>
 14. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.* Кристаллофизическая модель ионного переноса в монокристаллах супериоников $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 10. С. 1485–1495.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51477.096>
 15. *Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S.* Electron Diffraction Study and Ionic Conductivity of Fluorite and Tysonite Phases in the System // *Solid State Ionics*. 2022. V. 386. P. 116052.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>
 16. *Федоров П.П., Соколов Б.П.* Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах // *Журн. неорганической химии*. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038–1040.
 17. *Fedorov P.P.* Heterovalent Isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268–S291.
 18. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Pt. 1. The High-Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona, 2000.
 19. *Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
 20. *Потанин А.А.* Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58.
 21. *Сорокин Н.И., Соколов Б.П.* Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 870–892.
 22. *Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M.* Nanostructured Fluorite-Type Fluorides as Electrolytes for Fluorides as Electrolytes for Fluoride Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 4943–4950.
<https://doi.org/10.1021/jp3117825>
 23. *Gschwind F., Rodrigues-Garsia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hormann N.* Fluoride Ion Batteries: Theoretical Performance, Safety, Toxicity, and a Combinatorial Screening of New Electrodes // *J. Fluorine Chem.* 2016. V. 182. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
 24. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* Recent Developments and Perspectives of Anionic Batteries // *J. Power Sources*. 2021. V. 481. P. 228877.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
 25. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Pt. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona, 2001.
 26. *Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Ермаков Р.П., Осико В.В.* Синтез порошков $Ba_4R_3F_{17}$ (R – редкоземельные элементы) из водных растворов // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 4. С. 536–545.
 27. *Федоров П.П., Александров А.А., Воронов В.В., Маякова М.Н., Брагина А.Г., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И., Дьяченко А.Н., Иванов В.К.* Синтез твердого раствора $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ из нитратного расплава // *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 6. С. 794–801.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060071>

28. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Kuznetsov S.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for Synthesis of Fluorides // *Inorganics*. 2018. V. 6. № 2. P. 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
29. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Media // *J. Fluorine Chem.* 2019. V. 227. № 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
30. *Warf J.C., Cline W.C., Tevebaugh R.D.* Pyrohydrolysis in the Determination of Fluorides and Other Halides // *Anal. Chem.* 1954. V. 26. P. 342–346.
31. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Mayakova M.N., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* Low-Temperature Phase Formation in the $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. № 6. P. 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
32. *Круглов А.И., Кочергин В.П.* Температура начала разложения смесей нитратов натрия и калия с их галогенидами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1971. Т. 14. С. 1429–1433.
33. *Kieser M., Greis O.* Darstellung und Eigenschaften der Fluoriruberstrukturphasen $\text{Ba}_4\text{SE}_3\text{F}_{17}$ mit SE = Ce–Nd, Sm–Lu und Y // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980. B. 469. S. 164–171.
34. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П., Генкина Е.А., Бардиа-Фонт М., Бучинская И.И., Лошманов А.А., Голубев А.М., Симонов В.И., Фонт-Альтаба М., Соболев Б.П.* Кристаллическая структура $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R = Y, Yb), формирующаяся на основе матрицы флюорита. Упорядочение катионов и особенности анионного мотива // *Кристаллография*. 1996. Т. 41. № 1. С. 51–59.
35. *Федоров П.П.* Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825–1844.
36. *Browning P., Hyland G.J., Ralph J.* The Origin of the Specific Heat Anomaly in Solid Urania // *High Temp. – High Press.* 1983. V. 15. P. 169–178.

УДК 544.032

ИЗМЕНЕНИЕ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2023 г. Б. С. Луни¹, *, А. Л. Николаев¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: luninboris@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 31.12.2022 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

В работе приведены результаты определения изменений рельефа поверхности пластин из кварцевого стекла под действием ультразвуковых колебаний методом вариации Аллана. Применение этого метода позволило количественно оценить составляющие шероховатости, соответствующие поверхностным дефектам определенного размера. Показано, что длительная ультразвуковая обработка пластин из кварцевого стекла при плотности мощности излучения 10 Вт/см^2 приводит к существенному изменению поверхности: высота рельефа, связанная с мелкомасштабными поверхностными дефектами размером 0.125 мкм , увеличилась примерно на 40%, а с крупными дефектами (12 мкм) — уменьшилась примерно на 30%. Наблюдаемые изменения поверхности, по-видимому, связаны с кавитационным разрушением крупномасштабных поверхностных дефектов локальными кумулятивными струями.

Ключевые слова: ультразвук, кварцевое стекло, поверхность**DOI:** 10.31857/S0002337X23030090, **EDN:** YSQBVE

ВВЕДЕНИЕ

Высокое качество обработки поверхности является одним из основных требований при производстве оптических деталей, кварцевых резонаторов и микроэлектронных компонентов. Рельеф поверхности твердого тела формируется в ходе ряда этапов обработки (механической, химической), некоторые из них для повышения эффективности включают ультразвуковое воздействие [1–5]. Так, например, оборудование для механической обработки стекла содержит ультразвуковые обрабатывающие головки, для очистки поверхности используют ультразвуковые ванны и т.п. Использование ультразвука действительно увеличивает производительность обработки, однако может оказывать на поверхность разрушительное действие, приводя, например, к уменьшению добротности высококачественных механических резонаторов [6, 7]. Поэтому при оптимизации производственной технологии информация о состоянии поверхности имеет важное значение.

Обычно качество обработки поверхности характеризуют шероховатостью, основные параметры и методы измерения которой хорошо известны (см., например, [8]). Как правило, используют такие параметры, как средняя шероховатость R_a , которая представляет собой среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений про-

филя в пределах базовой длины; шероховатость R_z — сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин; наибольшая высота профиля $R_{\max}$. Кроме того, используют среднеквадратичную шероховатость, среднеквадратичный наклон поверхности, а также функции распределения микронеровностей по высотам и углу и др. [9, 10]. Эти параметры в целом характеризуют рельеф поверхности, однако не позволяют детально отследить его изменение при ультразвуковой обработке, так как кавитационные процессы по-разному воздействуют на поверхностные дефекты различных размеров.

С этой точки зрения весьма полезными могут оказаться статистические методы анализа рельефа поверхности. Известны фрактальные методы описания поверхности, начиная с молекулярного уровня [11, 12], использующие различные процедуры фрактального анализа профилей шероховатости обработанных поверхностей и вычисления фрактального эквивалента среднеквадратичной шероховатости. Данные методики успешно работают на реальных поверхностях полированных, притертых, фрезерованных и точеных образцов [13, 14].

Для количественной оценки изменений поверхности при ультразвуковом воздействии может быть использован метод вариации Аллана,

который успешно применяется для анализа случайных скалярных величин [15–18]. Сущность метода вариации Аллана состоит в вычислении дисперсии не самих отклонений случайного процесса (в данном случае – случайное изменение высоты рельефа поверхности твердого тела вдоль выбранной координаты), а разницы средних значений двух соседних выборок. Пусть имеется массив из n измерений высот поверхности h_i , сделанных вдоль координаты x через равные промежутки Δx . Он может быть разделен на K групп, каждая из которых будет содержать M измерений, сделанных на интервале $x = M\Delta x$ ($M = 1, 2, 3 \dots M < n/2$). Для каждой группы можно определить среднее значение измеряемого параметра $\bar{H}_K$, усредняя все значения h_i , попавшие в эту группу. Величина x тогда представляет собой интервал осреднения измеренных значений h_i в группе с размером M , т.е. характеризует линейный размер участка поверхности. Вычисление дисперсии Аллана σ_A^2 состоит в определении дисперсии разницы средних значений $\bar{H}_K$ двух соседних групп:

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{2(K-1)} \sum_{K=1}^K [\bar{H}_{K+1}(M) - \bar{H}_K(M)]^2. \quad (1)$$

Варьируя размер группы M (и, соответственно, интервал осреднения x), вычисляют зависимость $\sigma_A^2(x)$. Вычисление дисперсии Аллана может быть интерпретировано как прохождение входных данных через перестраиваемый полосовой размерный фильтр; изменяя интервал осреднения x , можно выделить и количественно оценить составляющие шероховатости, соответствующие определенным по размеру поверхностным дефектам.

Цель настоящей работы состояла в определении методом вариации Аллана изменений рельефа поверхности кварцевого стекла, сформированных под действием ультразвуковых колебаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте исследовался рельеф поверхности тонкошлифованных пластин размером $10 \times 10 \times 1$ мм, изготовленных из кварцевого стекла марки КУ-1, до и после ультразвуковой обработки в дистиллированной воде при комнатной температуре. При обработке пластина закреплялась в специальном держателе и размещалась в рабочей зоне преобразователя ультразвуковой установки типа УЗДН-2Т. Интенсивность ультразвуковых колебаний составляла до 10 Вт/см², частота – 22 кГц, продолжительность воздействия – до 8 ч. Интенсивность кавитации у поверхности пластины контролировали с помощью кавитометра IC-3MS (BSUIR, Minsk, Belarus) по величине амплитуды субгармоники сигнала. Среднее отклонение ин-

тенсивности за период ультразвуковой обработки составило 20%.

Рельеф поверхности измерялся с помощью лазерного профилометра Olympus Lext. На каждом этапе измерения регистрировалось 7–10 профилей поверхности в произвольно выбранных направлениях, величина базовой линии составляла 0.15 мм, шаг измерения – 0.125 мкм. Вычисление вариации Аллана выполняли с помощью программы Alavar 5.2 [19], полученные результаты вычислений усреднялись по всем измеренным профилям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные профили поверхности кварцевой пластины до (а) и после (б) ультразвуковой обработки в течение 8 ч при плотности мощности ультразвуковых колебаний 10 Вт/см². Сравнение рассчитанной средней шероховатости поверхности R_a до и после ультразвуковой обработки показывает, что длительная ультразвуковая обработка уменьшила шероховатость с ~ 1.3 до ~ 0.7 мкм. Однако средняя шероховатость никак не учитывает качественное различие в характере дефектов поверхности, хорошо видимое на профиллограммах, приведенных на рис. 1. Метод вариации Аллана позволяет оценить эти изменения рельефа поверхности количественно. На рис. 2 показаны две кривые отклонения Аллана (отклонение Аллана равно квадратному корню из дисперсии Аллана), рассчитанные для этой же поверхности до и после ультразвуковой обработки. Каждая из них представляет собой усреднение по измеренным, произвольно выбранным профилям поверхности. Из рис. 2 хорошо видно, что высота рельефа, образованная дефектами поверхности размером ~ 1 мкм, при ультразвуковой обработке практически не изменяется. Однако высота рельефа, связанная с мелкомасштабными поверхностными дефектами размером 0.125 мкм, увеличилась примерно на 40%, а связанная с крупными дефектами (12 мкм), наоборот, уменьшилась примерно на 30%. Наблюдаемые изменения рельефа поверхности при ультразвуковой обработке кварцевого стекла, очевидно, связаны с характером взаимодействия ультразвуковой волны с поверхностью.

Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных парогазовых пузырьков [20]. В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, заполненной насыщенным паром жидкости и растворенным в ней газом. В фазе положительного давления происходит захлопывание такой полости. В момент схлопывания давление и температура газа в поло-

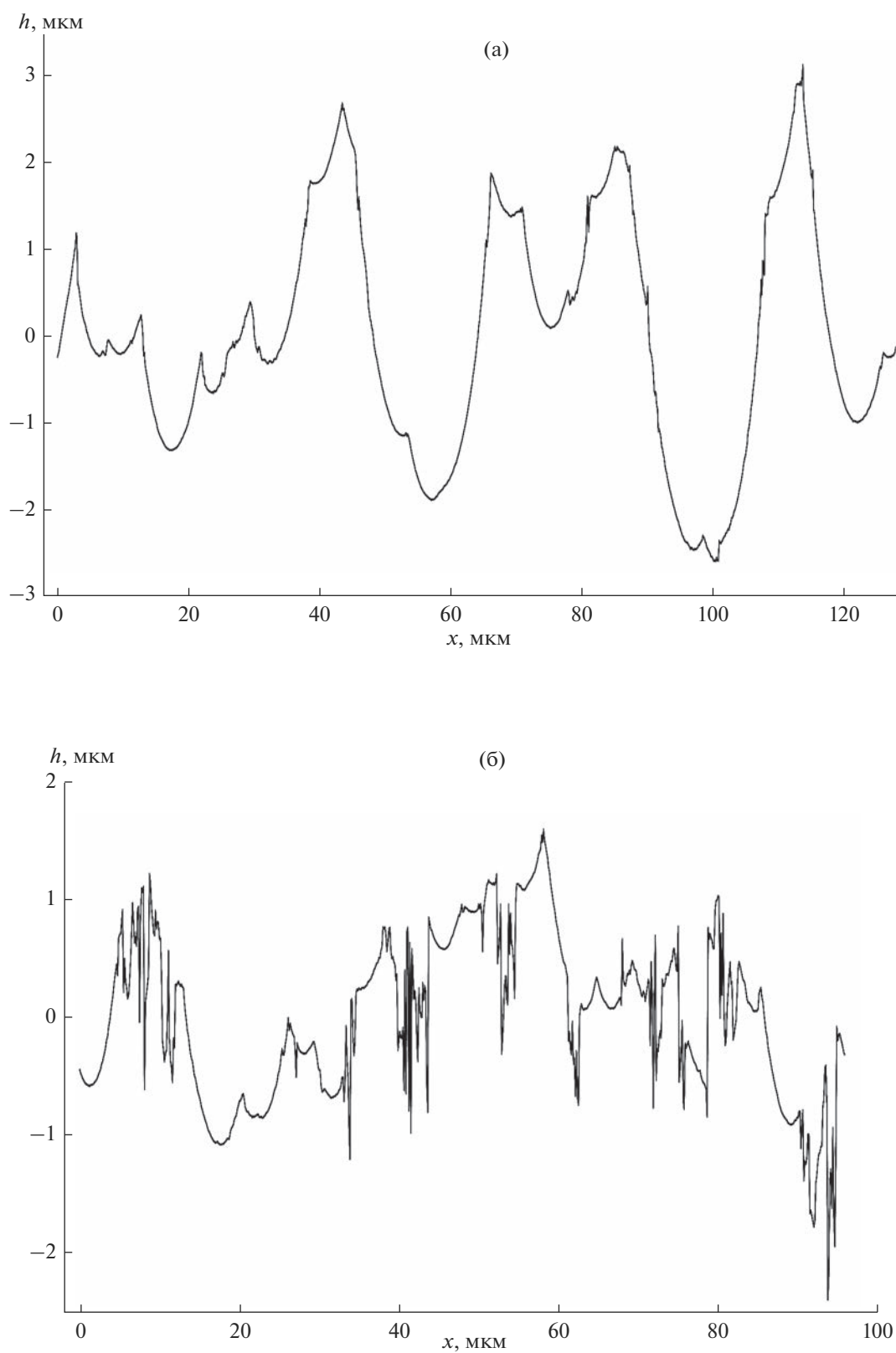


Рис. 1. Типичные профили поверхности кварцевой пластины до (а) и после (б) ультразвуковой обработки.

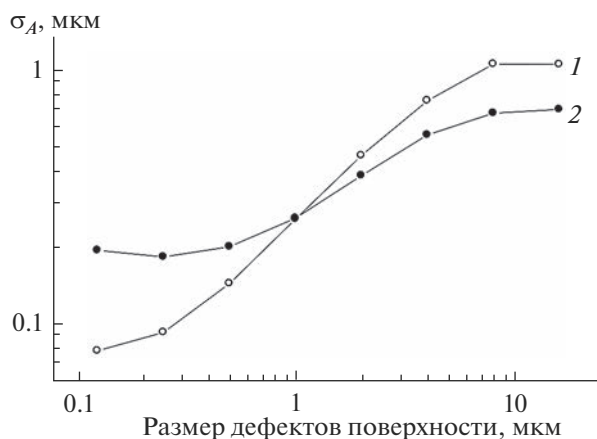


Рис. 2. Кривые отклонения Аллана по высоте рельефа поверхности кварцевой пластины в зависимости от размера поверхностных дефектов до (1) и после (2) ультразвуковой обработки.

сти достигают значительных величин (по некоторым данным — до ~ 100 МПа и $\sim 10000^\circ\text{C}$).

Существует несколько гипотез о природе кавитационного разрушения. Некоторые исследователи придерживаются точки зрения, что причиной кавитационного разрушения является ударная волна, возникающая в жидкости в тот момент, когда кавитационная полость, достигая минимального объема, вновь начинает расширяться под действием давления пара и газа, сжатых в полости. Нумачи [21] измерял напряжения, возникающие в твердом теле при захлопывании кавитационных пузырьков, образуемых ультразвуком. Величина импульса давления, измеренная автором, составила 7 МПа/с. Автор считает, что импульсы давления, достаточные для разрушения твердых тел, излучаются при сжатии кавитационных пузырьков до размера 0.017–0.062 мм.

Другой подход в качестве основного разрушающего твердую поверхность фактора рассматривает т. н. кумулятивные струи. Так, Корнфельд и Суворов [22] предположили, что благодаря неустойчивости сферической формы кавитационных полостей, находящихся вблизи твердой поверхности, между средой и полостью могут возникнуть гидродинамические силы, вызывающие образование струи жидкости ударяющейся с большой скоростью о поверхность твердого тела [23, 24].

По теоретическим оценкам, скорость струи составляет $\sim 10^3$ м/с. Струи имеют утолщенное основание и экспоненциальную образующую, причем диаметр головной части на примерно порядок меньше диаметра пузырька. Поэтому высокоскоростные кумулятивные струи создают локальное давление порядка 10^2 – 10^3 МПа. Высокоскоростная киносъемка захлопывающихся пузырьков, образованных электрической искрой в воде, по-

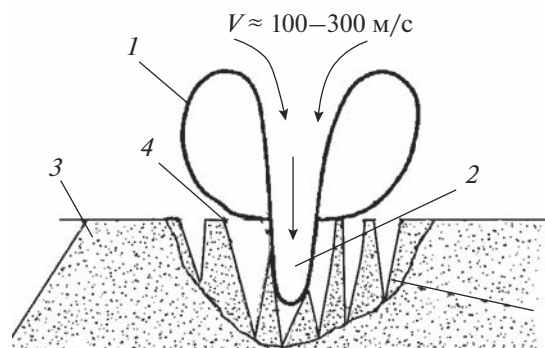


Рис. 3. Схема кавитационного разрушения элементов поверхности стекла: 1 — коллапсирующий пузырек ($R \approx 10$ мкм), 2 — кумулятивная струя ($R \approx 1$ мкм, $P \approx 10^2$ – 10^3 МПа), 3 — поверхность стекла, 4 — «выдавленный» материал (стадия пластической деформации), 5 — зона поверхностных разрушений.

казала, что струя жидкости врывается в захлопывающуюся кавитационную полость и взаимодействует с поверхностью твердого тела, разрушая ее (рис. 3).

Хорошо известно, что даже на тщательно обработанной поверхности стекла всегда имеются микротрещины или зародыши микротрещин. При воздействии кумулятивной струи на устье микротрещины в ней на короткий интервал времени возникает расклинивающее давление, которое, в соответствии с теорией прочности Гриффитса, при превышении критического значения приводит к росту трещины и разрушению материала [25].

Наблюдаемый в эксперименте характер поверхностных нарушений может быть объяснен действием таких струй, которые разрушают крупные дефекты поверхности, соразмерные с диаметром головной части кумулятивной струи (≈ 10 мкм), формируя в результате дефекты меньшего размера [26]. Глубина разрушений ограничивается толщиной нарушенного поверхностного слоя, который образуется при механической шлифовке стекла. Прочность материала в этом слое (как и критическое напряжение разрушения) существенно ниже, чем в монолите стекла, для разрушения которого требуются значительно большие механические напряжения. В результате рост трещины при воздействии ультразвука происходит главным образом в поверхностном слое. В эксперименте, как уже отмечалось выше, наблюдается примерное равенство между уменьшением высоты рельефа, связанного с крупными дефектами, и увеличением высоты рельефа, создаваемого мелкомасштабными поверхностными дефектами, что указывает на то, что они являются продуктами разрушения крупномасштабных дефектов. Это подтверждает-

ся и уменьшением средней шероховатости поверхности R_a .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты определения изменений рельефа поверхности кварцевого стекла под действием ультразвуковых колебаний методом вариации Аллана. Показано, что длительная ультразвуковая обработка пластин из кварцевого стекла при плотности мощности излучения 10 Вт/см^2 приводит к существенному изменению поверхности: высота рельефа, связанная с мелкомасштабными поверхностными дефектами размером 0.125 мкм , увеличилась примерно на 40%, а с крупными дефектами (12 мкм) — уменьшилась примерно на 30%.

Наблюдаемые изменения поверхности, по-видимому, связаны с кавитационным разрушением крупномасштабных поверхностных дефектов локальными кумулятивными струями. При воздействии кумулятивной струи на устье поверхностной микротрещины в ней кратковременно возникает расклинивающее давление, которое при превышении критического значения приводит к росту трещины, а затем и к разрушению материала. Глубина этих разрушений ограничивается толщиной нарушенного поверхностного слоя, в котором прочность материала ниже, чем в монолите стекла.

Применение метода вариации Аллана для анализа состояния поверхности позволяет облегчить выявление конкретного механизма кавитационного разрушения по корреляции режима воздействия (частота, интенсивность, температура и др.) с характеристикой возникающих дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bu X., Alheshibri M. The Effect of Ultrasound on Bulk and Surface Nanobubbles: A Review of the Current Status // *Ultrason. Sonochem.* 2021. V. 76. P. 105629. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2021.105629>
2. Kruszelnicki M., Hassanzadeh A., Legawiec K.J., Polowczyk I., Kowalczyk P.B. Effect of Ultrasound Pre-Treatment on Carbonaceous Copper-Bearing Shale Flotation // *Ultrason. Sonochem.* 2022. V. 84. P. 105962. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2022.105962>
3. Lyubimova T., Rybkin K., Oscar Fattalov O., Kuchinskiy M., Filippov L. Experimental Study of Temporal Dynamics of Cavitation Bubbles Selectively Attached to the Solid Surfaces of Different Hydrophobicity under the Action of Ultrasound // *Ultrasonics.* 2021. V. 117. P. 106516. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2021.106516>
4. Novikova L., Ayrault P., Fontaine C., Chatel G., Jérôme F., Belchinskaya L. Effect of Low Frequency Ultrasound on the Surface Properties of Natural Aluminosilicates // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 31. P. 598–609. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2016.02.014>
5. Lee J., Yasui K., Ashokkumar M., Kentish S.E. Quantification of Cavitation Activity by Sonoluminescence to Study the Sonocrystallization Process under Different Ultrasound Parameters // *Cryst. Growth. Des.* 2018. V. 18. P. 5108–5115. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00547>
6. Аганин А.А., Гусева Т.С., Косолапова Л.А., Малахов В.Г. Динамика пузырька и импульсное нагружение твердой поверхности при акустическом воздействии // *Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-мат. науки.* 2021. Т. 163. С. 31–47. <https://doi.org/10.26907/2541-7746.2021.1.31-47>
7. Аганин А.А., Косолапова Л.А., Малахов В.Г. Динамика пузырька газа в жидкости вблизи твердой поверхности // *Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. физ.-мат. науки.* 2018. Т. 160. Вып. 1. С. 154–164.
8. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. ГОСТ 2789-73. Стандартиформ. 2006.
9. Айман О. Динамика формирования поверхностной шероховатости при обработке свободным абразивом // *Дис. ... к.т.н.* 05.11.07. С-П.: Университет ИТМО, 2005. 131 с.
10. Miller P.E., Suratwala T.I., Wong L.L., Feit M.D., Menapace J.A., Davis P.J., Steele R.A. The Distribution of Subsurface Damage in Fused Silica // *Laser-Induced Damage Opt. Mater.* 2005. V. 5991. P. 599101. <https://doi.org/10.1117/12.638821>
11. Patrikar R.M. Modeling and Simulation of Surface Roughness // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 228. № 1–4. P. 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.010>
12. Pfeifer P. Fractal Dimension as Working Tool for Surface-roughness Problems // *Appl. Surf. Sci.* 1984. V. 18. № 1–2. P. 146–164.
13. Jahn R., Truckenbrodt H. A Simple Fractal Analysis Method of the Surface Roughness // *J. Mater. Process. Technol.* 2004. V. 145. № 1. P. 40–45. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00860-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00860-4)
14. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Ворошилов И.Л., Ивакин Ю.Д., Привалов В.И., Данчевская М.Н. Формы воды на поверхности и в объеме диоксида кремния // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 5. С. 623–630. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050123>
15. Baner J.A. Characterization of Frequency Stability // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 1971. IM-20. № 2. P. 105–120.
16. Zhou D., Xu P., Gu Q. Stochastic Nested Variance Reduction for Nonconvex Optimization // *J. Mach. Learn. Res.* 2020. V. 21. № 1. P. 4130–4192.
17. Ma Y., Hu Y., Qiao S., He Y., Tittel F.K. Trace Gas Sensing Based on Multi-Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy // *Photoacoustics.* 2020. V. 20. P. 100206. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2020.100206>
18. Wang P., Luan C-Y., Qiao M., Um M., Zhang J. Single Ion Qubit with Estimated Coherence Time Exceeding One Hour // *Nature Commun.* 2021. V. 12. 233. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20330-w>
19. ALAMATH. Allan Variance Software. URL: <http://www.alavar.org/>.
20. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // *Физическая акустика* / Под ред. Мэзона У. М.: Мир, 1967. Т. 1. С. 7–138.

21. *Нумачи Ф.* Экспериментальное исследование кавитации, возбуждаемой ультразвуком // Труды американского общества Инженеров механиков. Теоретические основы инженерных расчетов. Сер.Д. 1965. № 4. С. 128–139.
22. *Kornfeld M., Suvorov L.* On the Destructive Action of Cavitation // J. Appl. Phys. 1944. V. 15. № 3. P. 495–497.
23. *Peng C., Tian S., Li G., Wei M.* Enhancement of Cavitation Intensity and Erosion Ability of Submerged Cavitation Jet by Adding Micro-Particles // Ocean Eng. 2020. V. 209. P. 107516.
<https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2020.107516>
24. *Tan K.L., Yeo S.H.* Bubble Dynamics and Cavitation Intensity in Milli-Scale Channels under an Ultrasonic Horn // Ultrason. Sonochem. 2019. V. 58. P. 104666.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104666>
25. *Roylance D.* Introduction to Fracture Mechanics // URL: www.pharmacoengineering.com/wp-content/upload/2018/03/MIT3_11F99_frac.pdf
26. *Ma G., Xia W., Xie G., Peng Y.* Ultrasound-Assisted Detachment Behavior of Glass Beads and Fragments from a Fixed Bubble // Powder Technol. 2019. V. 355. P. 611–616.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.092>

УДК 666.3-127;546.41

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЛИТИЯ НА СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-СУЛЬФАТНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Д. Р. Хайрутдинова¹, *, М. А. Гольдберг¹, П. А. Крохичева¹, О. С. Антонова¹,
Ю. Б. Тюткова¹, С. В. Смирнов¹, А. С. Фомин¹, А. А. Егоров¹, Т. О. Оболкина¹,
А. И. Синайская¹, А. А. Коновалов¹, А. И. Огарков¹, С. М. Баринов¹, В. С. Комлев¹

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

*e-mail: dvdr@list.ru

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 21.12.2022 г.

В работе исследованы цементные материалы на основе сульфата кальция (СК), содержащие до 5 мол. % катионов лития. Установлено, что присутствие ионов лития увеличивает растворимость СК-цементов в растворе Дульбекко, при этом значение pH вытяжек изменяется с 6.0 до 8.7. Катионы лития определяются в фосфатно-буферном растворе Дульбекко на первые сутки эксперимента, а на 7-е сутки на поверхности литийсодержащих СК-цементов формируется кальций-фосфатный слой. Выявлено, что присутствие ионов лития двукратно понижает температуру перехода двуводно-го сульфата кальция в полуводный.

Ключевые слова: сульфат кальция, костные цементы, литий, растворимость, кальций-фосфатный слой

DOI: 10.31857/S0002337X23030077, **EDN:** YSFNTL

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для реконструкции дефектов костной ткани особый интерес представляют цементные материалы на основе сульфата кальция (СК) [1–5]. Преимуществами перед другими костными цементами у СК-материалов является их биосовместимость, химическая стабильность, доступность, простота в получении и удобство в хранении. Но, несмотря на свои преимущества, СК обладает рядом недостатков, ограничивающих его применение в реконструктивно-восстановительной хирургии. Одним из основных ограничений в применении СК-материалов в медицине в качестве имплантата по сравнению с традиционными фосфатами кальция является их низкая остеокондуктивная потенция [6–8].

Одним из способов оптимизации свойств СК, а именно его биоактивности, является введение различных ионов. Так, катионы цинка в количестве 0.74 мас. % оказывают положительное влияние на активность остеобластов [9]. При этом изделя из СК с 0.5 мас. % ZnO, полученные с помощью 3D-печати, показали более высокие механическую прочность при сжатии и модуль Юнга по сравнению с недопированным СК. Исследования *in vitro* методом МТТ продемонстрировали увеличение пролиферации человеческих

мезенхимальных стволовых клеток hMSC в материалах, легированных ZnO [10]. Добавление соли CuSO₄ в количестве 2.5 мас. % увеличивает механическую прочность СК практически в 2 раза [11]. При этом биологические испытания *in vivo* на большой берцовой кости животных показали, что цементные образцы, содержащие ионы Cu²⁺, влияют на ангиогенез.

В литературе практически отсутствуют работы, посвященные изучению влияния катионов лития на свойства материалов на основе СК, в т. ч. и цементов. При этом, согласно результатам биологических исследований, костный цемент на основе полифосфата кальция, содержащий 2.0 мол. % Li⁺, показал наилучшую биологическую активность *in vitro* и способствовал формированию новой костной ткани *in vivo* [12]. Введение хлорида лития в кальций-фосфатные цементы в количестве от 25.35 ± 0.12 до 50.74 ± 0.13 мг/л показало, что при замещении дефекта в большой берцовой кости крыс в месте имплантации улучшается остеогенез, увеличиваются костная масса и способность к восстановлению [13]. Также известны работы по влиянию катионов лития на развитие опухолевых клеток [14]. Литий как противоопухолевый агент в последние годы изучается в экспериментальных моделях в онкологии различной

Таблица 1. Расчетные формы литийсодержащего СК

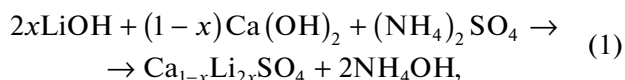
Содержание Li ⁺ , мол. %	Теоретическая формула соединения
0	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O
1.0	Ca _{0.99} Li _{0.02} SO ₄ ·0.5H ₂ O
2.5	Ca _{0.975} Li _{0.05} SO ₄ ·0.5H ₂ O
5.0	Ca _{0.95} Li _{0.1} SO ₄ ·0.5H ₂ O

этиологии. Результаты исследований подтверждают способность лития воздействовать на различные сигнальные пути, используемые опухолевыми клетками для роста и развития [15].

Целью настоящей работы были разработка и исследование свойств кальций-сульфатных материалов, содержащих до 5 мол. % катионов лития для улучшения биоактивности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошковых материалов проводили гетерофазным методом с элементами механохимии из реактивов “х. ч.” по следующей схеме:



где $x = 0, 0.010, 0.025$ и 0.050 .

В табл. 1 приведены расчетные формулы цементных порошков СК в зависимости от содержания катионов лития.

Синтез осуществляли в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в течение 20 мин при скорости вращения 200 об./мин в дистиллированной воде. Полученный раствор выпаривали на электрической плитке и сушили при $t = 160^\circ\text{C}$ до полного удаления жидкой фазы. Полученные порошковые материалы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре “Дифрей” (Россия) (для качественного фазового анализа использовали данные картотеки ICDD), а также при помощи ИК-спектроскопии на установке Avatar Nikolette 330 FTIR (США). Исследование удельной поверхности методом БЭТ проводили на анализаторе Tristar 3000 (США). Значение pH порошков измеряли на приборе Testo 206 (Германия).

Цементные СК-материалы синтезировали из полученных порошков на предметном стекле с использованием медицинского шпателя. В качестве затворяющей жидкости использовали дистиллированную воду. Соотношение порошок : жидкость составило 0.20 : (0.17–0.10). Время схватывания определяли по сопротивлению проникновению в цемент иглы диаметром 1 мм прибора Вика (Россия) под воздействием нагрузки 4 Н (стандарт ISO 1566).

Полученные цементные материалы исследовали методами РФА и ИК-спектроскопии. Анализ микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA II (Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) INCA Energy 300. Уровень pH цементов измеряли на приборе Testo 206 (Германия).

Для исследования механической прочности при сжатии формовали цилиндрические образцы размером 8×11 мм в тефлоновой пресс-форме. Образцы подвергались твердению в течение 24 ч при влажности 100%. Прочность определяли на разрывной машине Instron 5155 (Великобритания), статистика по 5 образцам.

Была исследована растворимость цементных материалов в фосфатно-солевом растворе Дульбекко – DPBS (ммоль/л): 137 NaCl, 2.7 KCl, 4.3 Na₂HPO₄·7H₂O, 1.5 KH₂PO₄, 0.9 CaCl₂·2H₂O, 1 MgCl₂·6H₂O [16].

Для изучения элементного состава и микроструктуры образцы после выдержки в растворе DPBS подвергали сушке при 60°C в течение 3 сут в сушильном шкафу (до установления постоянной массы).

Растворимость измеряли по массовым потерям образцов. Для этого взвешиванием находили начальную массу образцов цемента и массу в соответствующей емкости, помещали их в жидкость и выдерживали в течение 1, 3, 7 и 14 сут. Затем каждый из образцов в определенное время подвергался сушке до установления постоянной массы. Массовые потери вычисляли по формуле

$$\Delta m = (m_n - m_k) / m_n \times 100\%, \quad (2)$$

где m_n – начальная масса образца, m_k – конечная масса.

Содержание катионов в вытяжках исследовали методом масс-спектроскопии с индукционно-связанной плазмой на приборе Agilent 7900 ICP-MS (США).

Для оценки термической устойчивости СК-цементов была проведена термогравиметрия на приборе Netzsch STA 409 Luxx (Германия). Нагрев проходил в диапазоне температур 20–300°C со скоростью 10°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, порошковые материалы, содержащие до 2.5 мол. % Li⁺, были однофазными и состояли из полуводного СК (ICDD 000-33-0310). При увеличении количества катионов Li⁺ до 5 мол. % наблюдается образование второй фазы – сульфата лития (ICDD 000-11-0521), при этом интенсивность пика этой фазы с увеличением концентрации лития возрастает (рис. 1).

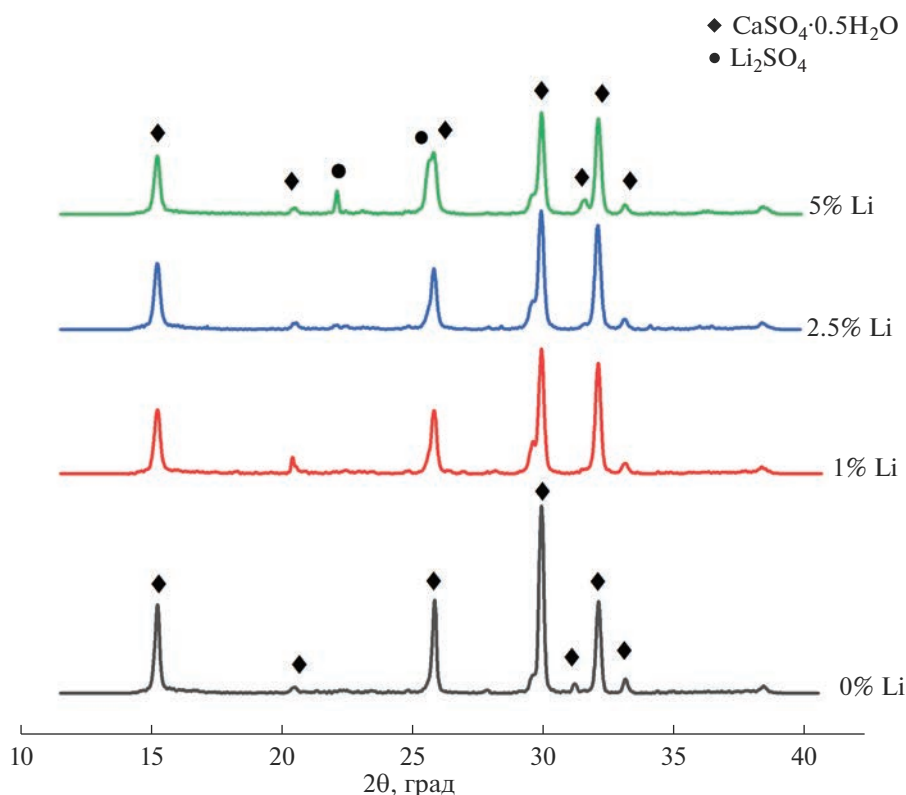


Рис. 1. Дифрактограммы порошковых кальций-сульфатных материалов.

Результаты ИК-спектроскопии показали наличие колебаний сульфат-групп, лежащих в диапазоне волновых чисел $1048\text{--}1282\text{ см}^{-1}$, и характерных для них пиков 658 и 601 см^{-1} (рис. 2). Пики, относящиеся к группам H_2O , лежат в диапазоне $3508\text{--}3698\text{ см}^{-1}$ и образуют дублет, также обнаружен пик 1627 см^{-1} , принадлежащий воде. Помимо этого, в спектре регистрируются карбонат-группы при 834 и 874 см^{-1} , а также при 1437 и 1006 см^{-1} .

Согласно данным БЭТ, введение ионов лития увеличивает удельную площадь поверхности цементных порошков. Так, для чистого СК площадь удельной поверхности составила $2.1\text{ м}^2/\text{г}$, для СК, содержащего $1\text{ мол. \% Li}^+$ — 5.98 , $2.5\text{ мол. \% Li}^+$ — 6.37 , $5\text{ мол. \% Li}^+$ — $5.77\text{ м}^2/\text{г}$.

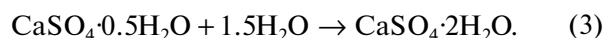
Измерение pH вытяжек полученных порошков в дистиллированной воде показало, что все материалы имели нейтральную кислотность в диапазоне $6.9\text{--}7.4$.

По данным РФА, основной фазой синтезированных путем взаимодействия с дистиллированной водой цементных материалов, содержащих не более $1\text{ мол. \% Li}^+$, является двухводный СК (рис. 3).

При увеличении концентрации до $5\text{ мол. \% Li}^+$ формируется двухфазный цемент, состоящий из основной фазы — двухводного СК и второй фазы —

одноводного сульфата лития (ICDD 000-01-0425) (рис. 3).

В соответствии с результатами РФА, формирование данных цементов происходит по следующей схеме:



Для образца, содержащего $5\text{ мол. \% Li}^+$, в процессе цементобразования происходит следующая реакция:



ИК-спектроскопия цементов показала, что функциональные группы совпадали с результатами ИК-спектроскопии порошков (рис. 4). При этом пики имеют более сглаженный вид, а рефлекс, относящийся к H_2O в диапазоне $1563\text{--}1714\text{ см}^{-1}$, образует дублет [17]. В области волновых чисел $3200\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ формировались дублеты и триплеты, относящиеся к ОН-группам.

Время схватывания цементных материалов при введении ионов лития снижалось почти в 2 раза. Так, для СК время схватывания составляло $12\text{--}13$ мин, а для материалов, содержащих $2.5\text{ мол. \% Li}^+$, — $7\text{--}8$ мин. Данный эффект связан с тем, что соли лития увеличивают растворимость по-

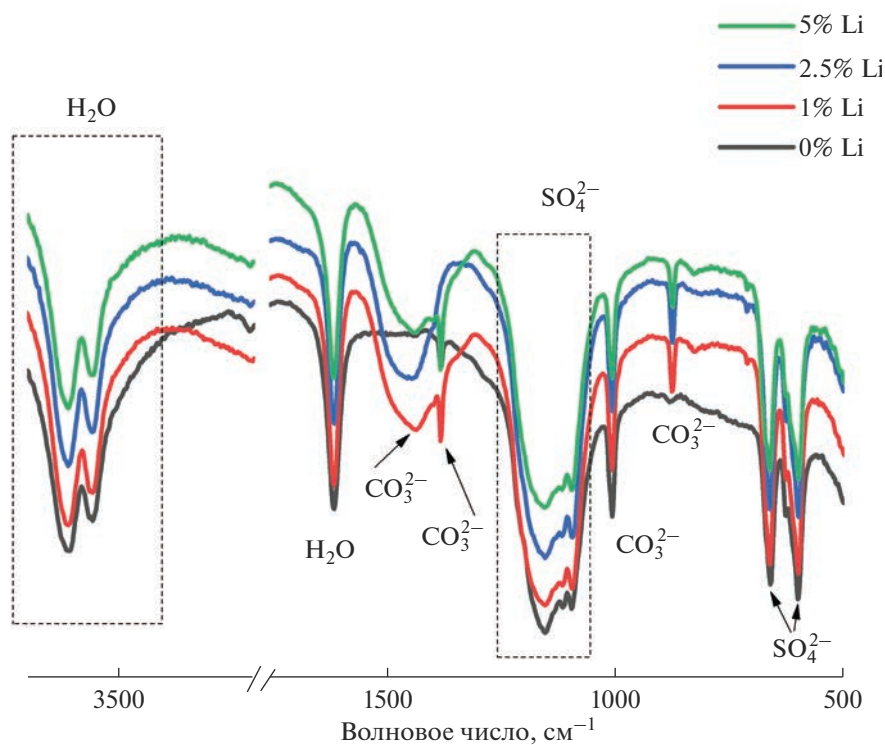


Рис. 2. ИК-спектры порошков СК, содержащих катионы лития.

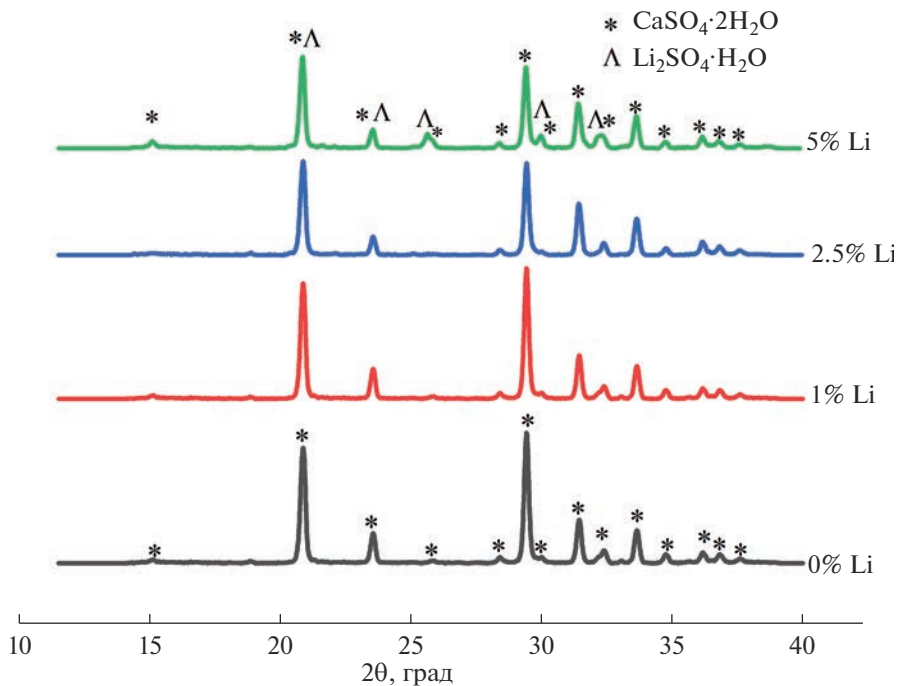


Рис. 3. Дифрактограммы цементных кальций-сульфатных материалов.

луводного гидрата СК [18], а также с высокой удельной поверхностью литийсодержащих порошков.

Значения рН вытяжек из цементов так же, как и порошков, лежал в диапазоне 6.9–7.4.

Механическая прочность при сжатии при введении катионов лития уменьшалась. Для СК она составила 22 ± 1.0 МПа, для материала, содержащего 2.5 мол. % Li^+ , – 5.8 ± 0.1 , для 5.0 мол. % Li^+ –

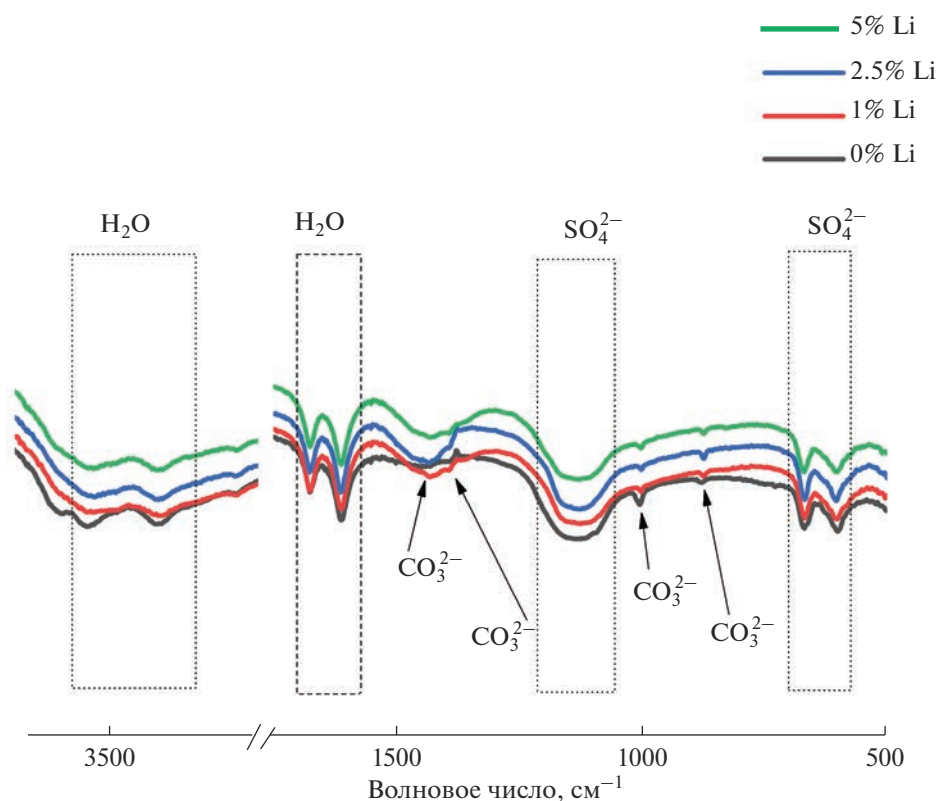


Рис. 4. ИК-спектры гипсовых цементов, содержащих катионы лития.

5.5 ± 0.1 МПа. Такое снижение прочности, видимо, связано с образованием рентгеноаморфных кристаллогидратов сульфата лития.

Исследования микроструктуры показали, что образцы СК отличаются более плотным строением (рис. 5а). Они состоят из призматических частиц размером 2–16 мкм. У материалов, содержащих до 2.5 мол. % Li^+ , структура более рыхлая и неоднородная (рис. 5б, 5в). Наблюдаются как частицы пластинчатой формы, так и округлые агломераты. Размер частиц составляет 1–12 мкм. Для материалов, содержащих 5.0 мол. % Li^+ , диапазон размера частиц составляет 4–20 мкм с преобладанием частиц призматической формы (рис. 5г). Наблюдается формирование длинных тонких волокон длиной более 20 мкм.

Результаты исследования массовых потерь при растворимости цементных образцов в растворе DPBS представлены в табл. 2. При введении в СК катионов лития растворимость цементов увеличивается почти в 2 раза. Уже за первые сутки литийсодержащие цементы теряют около 30% массы, а на 14-е сутки эксперимента – около 45%. При этом значения pH вытяжек образцов, содержащих ионы лития, с увеличением времени выдержки возрастали, тогда как для растворов СК уменьшалась (табл. 3).

Исследование выделения ионов в вытяжки показали, что максимальное выделение катионов кальция происходит на 3-и сутки эксперимента, а затем постепенно идет на спад (рис. 6а), что, предположительно, связано с перекристаллиза-

Таблица 2. Массовые потери образцов

Время выдержки, сут	Массовые потери, %			
	0% Li	1% Li	2.5% Li	5% Li
1	19 ± 1	35 ± 2	31 ± 2	29 ± 1
3	24 ± 1	33 ± 2	33 ± 2	38 ± 2
7	24 ± 1	37 ± 2	37 ± 2	39 ± 2
14	22 ± 1	45 ± 2	43 ± 2	44 ± 2

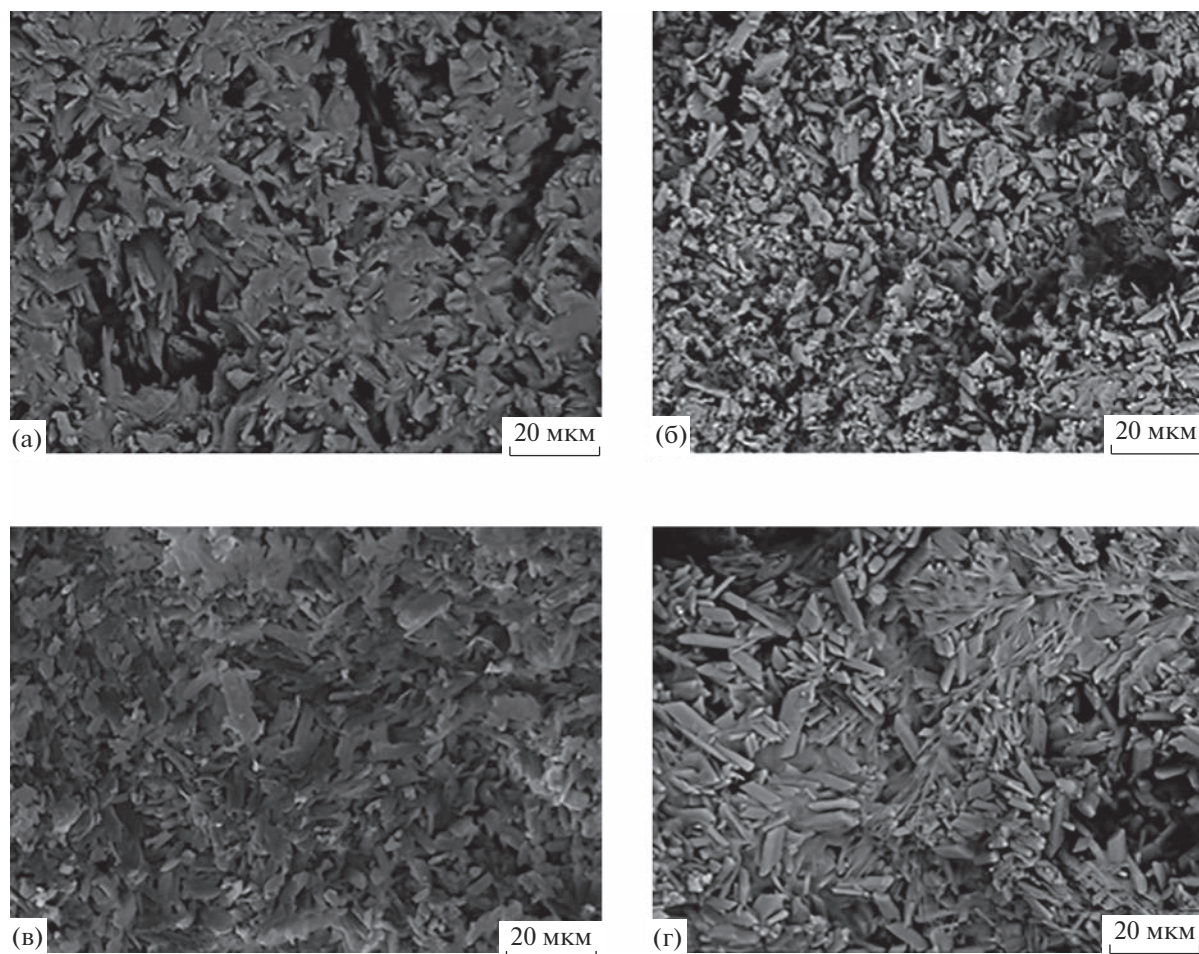


Рис. 5. Микроструктура образцов СК (а), содержащих 1 (б), 2.5 (в), 5 мол. % Li (г).

цией и осаждением кальциевой фазы из раствора на поверхности цементов. При этом выделение сульфат-групп нарастает с увеличением выдержки образцов до конца эксперимента. Ионы лития для образцов, содержащих до 2.5 мол. % Li^+ , полностью переходят в раствор за 1-е сутки эксперимента, а при содержании 5 мол. % Li^+ — на 7-е сутки, однако основная часть лития также выделяет-

ся в течение 1-х суток (рис. 6в), что связано с высокой растворимостью солей лития [19].

ЭДА цементов после выдержки в растворе DPBS показал, что на поверхности образца, содержащего 2.5 мол. % лития, уже на 7-е сутки обнаружен фосфор (рис. 7б). При этом с увеличением времени выдержки содержание фосфора увеличивалось почти вдвое (рис. 7в). Согласно данным ЭДА, на поверхности образцов из чистого гипса на 7-е сутки

Таблица 3. Значения рН вытяжек

Время выдержки, сут	рН			
	0% Li	1% Li	2.5% Li	5% Li
1	6.6 ± 0.1	6.3 ± 0.1	6.2 ± 0.1	6.0 ± 0.1
3	6.3 ± 0.1	6.9 ± 0.1	5.6 ± 0.1	5.6 ± 0.1
7	6.2 ± 0.1	8.8 ± 0.1	8.1 ± 0.1	9.0 ± 0.1
14	5.7 ± 0.1	8.3 ± 0.1	8.6 ± 0.1	8.7 ± 0.1

Примечание. рН раствора Дульбекко — 7.4.

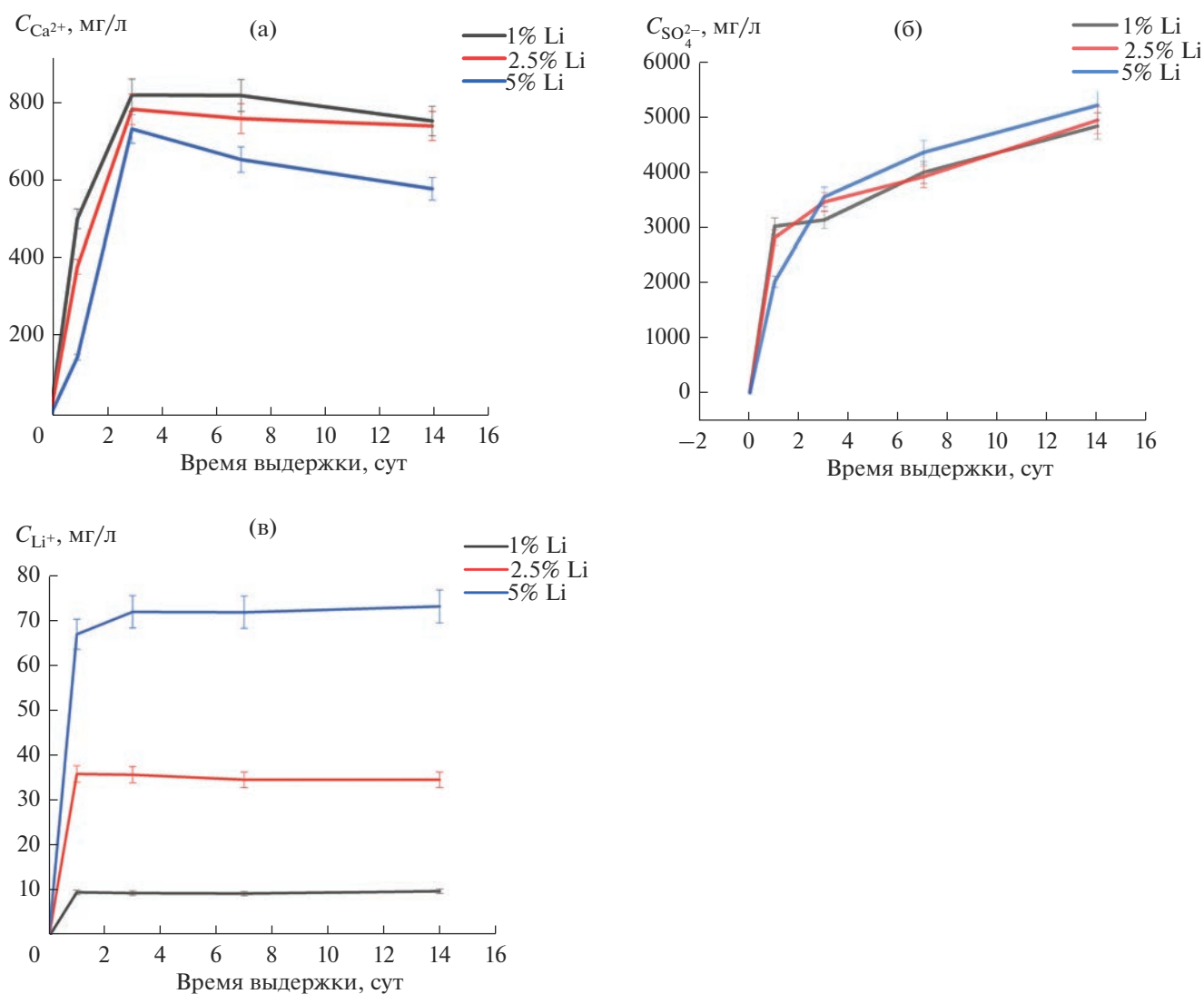


Рис. 6. Динамика выделения ионов в вытяжки: а – содержание кальция, б – сульфат-групп, в – лития.

эксперимента фосфор не обнаружен (рис. 7а). Согласно ранее опубликованным результатам ЭДА чистых СК образцов [20], даже на 28-е сутки эксперимента в DPBS фосфор также не был обнаружен.

В процессе эксперимента было обнаружено нетривиальное поведение цементных материалов, содержащих ионы Li^+ , по сравнению с чистым гипсом. По данным РФА, у СК-цементов, содержащих 2.5 мол. % Li^+ , в начале эксперимента фазовый состав характеризовался двухфазным СК (рис. 8). После выдержки в растворе Дульбекко и последующей термообработки при $60^\circ C$ было обнаружено формирование в качестве основной фазы полуводного СК. При этом с увеличением времени выдержки в модельном растворе наблюдалось уширение пиков СК в характеристических углах гидроксиапатита (ICDD 000-09-0432). Известно [21, 22], что в экспериментах, проводимых

в модельных жидкостях организма, при pH растворов выше 7.4 (а в нашем случае значение pH достигало величины 9.0) на поверхности образцов происходило формирование апатитовой фазы. Также необходимо отметить, что при выдержке чистых СК-материалов в растворе Дульбекко со значением pH около 6 на поверхности образцов формировался слой дигидрата дикальцийфосфата [20].

Анализ ТГ-кривых (рис. 9) показал, что для чистого гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в диапазоне температур $110–160^\circ C$ происходит потеря 1.5 молекул воды, а в интервале $160–190^\circ C$ удаляется еще 0.5 молекулы воды [23]. При температурах выше $220^\circ C$ происходит перестройка решетки СК из полуводного ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) в безводный ($CaSO_4$), после чего он теряет способность связываться с водой. Для материалов, содержащих ионы лития, характер ТГ-кривых меняется. Так, диапазон потери

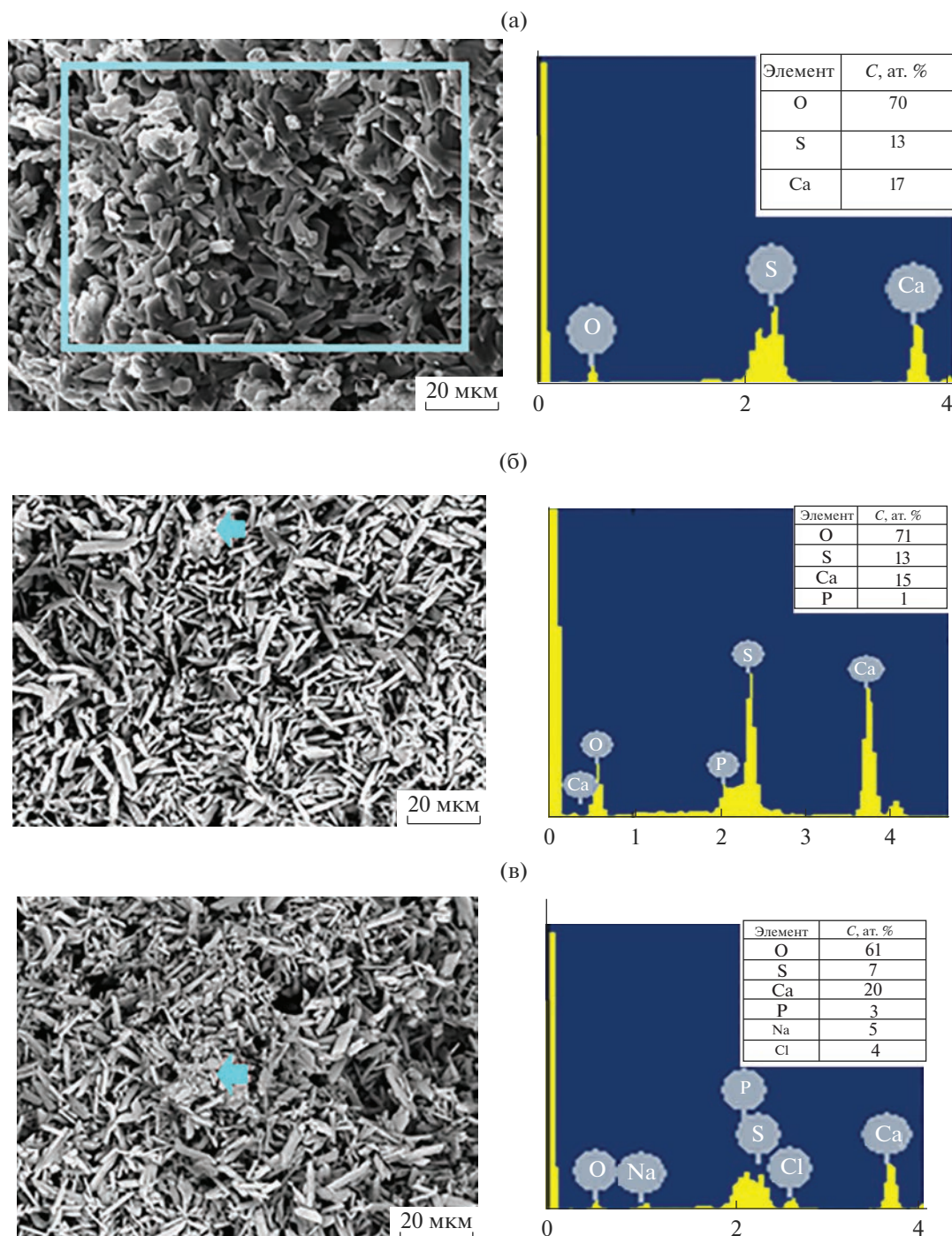


Рис. 7. Элементный анализ образцов после выдержки в растворе DPBS: а – СК на 7-е сутки; б – СК, содержащий 2.5 мол. % Li, на 7-е сутки; в – СК, содержащий 2.5 мол. % Li, на 14-е сутки (предел допускаемого значения отношения среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности спектрометра 0.1–0.9%).

1.5 молекул воды для всех литийсодержащих СК-образцов смещается в сторону меньших температур: при содержании 1 мол. % Li^+ он составляет 50–130°C, для 2.5 и 5 мол. % Li^+ – 50–150°C. Происходит также смещение диапазона температур при потере 0.5 молекул воды: для 1 мол. % Li^+

он составляет 130–170°C, для 2.5 и 5 мол. % Li^+ – 150–180°C. Таким образом, можно сделать вывод, что температура начала перехода из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ для литийсодержащих цементов значительно снижается и эффект наблюдается уже при температуре около 50°C, в то время как

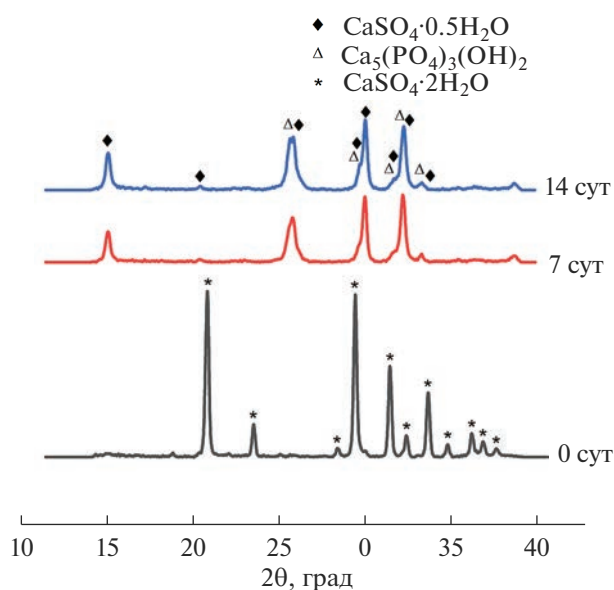


Рис. 8. Дифрактограммы цементов, содержащих 2.5% Li^+ , выдержанных в растворе Дульбекко.

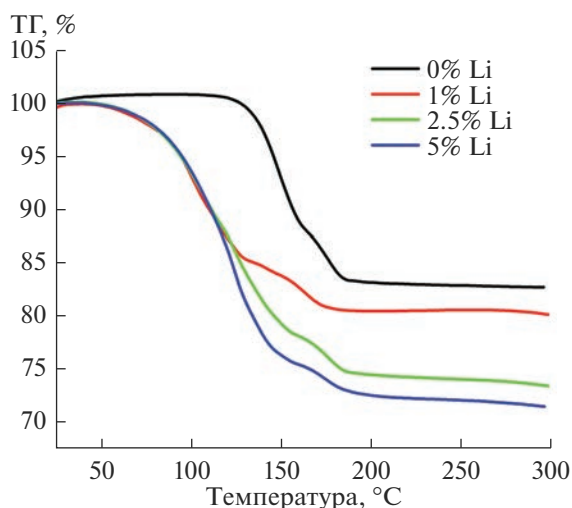


Рис. 9. Термогравиметрические кривые цементных СК-материалов, содержащих Li^+ .

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ еще сохраняет свою структуру вплоть до температуры 110°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы цементные порошки, содержащие до 5 мол. % Li^+ , и цементы на их основе, характеризующиеся значениями pH вытяжек в дистиллированной воде в диапазоне 6.9–7.4. Результаты исследования растворимости показали увеличение массовых потерь при выдержке в модельной жидкости Дульбекко как для чистого СК,

так и для образцов, содержащих Li^+ . При этом присутствие 2.5 мол. % катионов лития повышает биоактивность СК и способствует образованию кальций-фосфатного слоя на поверхности цементных образцов уже на 7-е сутки эксперимента, в то время как в чистом СК кальций-фосфатный слой не образуется.

Было обнаружено, что с увеличением времени выдержки литийсодержащих образцов в растворе DPBS pH повышается почти до 9.0, что способствует образованию апатитовой фазы на поверхности кальций-сульфатных цементных материалов. ТГ-кривые цементов, содержащих ионы лития, характеризовались значительным снижением характеристических температур перехода из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с чистым гипсом.

Получены цементные материалы, на поверхности которых благодаря введению Li^+ происходит активное образование апатитового слоя. Такие материалы могут быть перспективными для медицинского применения в качестве цементов для замещения дефектов костной ткани.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 122012100413-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang N., Qin C.H., Ma Y.F., Wang L., Yu B. Possibility of One-Stage Surgery to Reconstruct Bone Defects Using the Modified Masquelet Technique with Degradable Calcium Sulfate as a Cement Spacer: a Case Report and Hypothesis // Biomed. Rep. 2016. V. 4. № 3. P. 374–378. <https://doi.org/10.3892/br.2016.584>
2. Hao F., Qin L., Liu J., Chang J., Huan Z., Wu L. Assessment of Calcium Sulfate Hemihydrate–Tricalcium Silicate Composite for Bone Healing in a Rabbit Femoral Condyle Model // Mater. Sci. Eng., C. 2018. V. 88. P. 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.02.024>
3. Wang P., Pi B., Wang J.N., Zhu X.S., Yang H.L. Preparation and Properties of Calcium Sulfate Bone Cement Incorporated with Silk Fibroin and Sema3A-Loaded Chitosan Microspheres // Front. Mater. Sci. 2015. V. 9. № 1. P. 51–65. <https://doi.org/10.1007/s11706-015-0278-8>
4. Orsini G., Ricci J., Scarano A., Pecora G., Petrone G., Iezzi G., Piattelli A. Bone-Defect Healing with Calcium-Sulfate Particles and Cement: An Experimental Study in Rabbit // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2004. V. 68. № 2. P. 199–208. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.20012>
5. Qin C.H., Zhou C.H., Song H.J., Cheng G.Y., Zhang H.A., Fang J., Tao R. Infected Bone Resection Plus Adjuvant Antibiotic-Impregnated Calcium Sulfate Versus Infected Bone Resection Alone in the Treatment of Diabetic Forefoot Osteomyelitis // BMC Musculoskeletal Dis-

- ord. 2019. V. 20. № 1. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1186/s12891-019-2635-8>
6. Robinson D., Alk D., Sandbank J., Farber R., Halperin N. Inflammatory Reactions Associated with a Calcium Sulfate Bone Substitute // *Ann. Transplantat.* 1999. V. 4. № 3–4. P. 91–97. <https://europepmc.org/article/med/10853791>
7. Chai F., Raoul G., Wiss A., Ferri J., Hildebrand H.F. Bone Substitutes: Classification and Concerns // *Rev. Stomatol. Chir. Maxillo-Fac.* 2011. V. 112. № 4. P. 212–221.
<https://doi.org/10.1016/j.stomax.2011.06.003>
8. Fernandez de Grado G., Keller L., Idoux-Gillet Y., Wagner Q., Musset A.M., Benkirane-Jessel N., Offner D. Bone Substitutes: A Review of Their Characteristics, Clinical Use, and Perspectives for Large Bone Defects Management // *J. Tissue Eng.* 2018. V. 9. P. 2041731418776819.
<https://doi.org/10.1177/2041731418776819>
9. Hesaraki S., Nemati R., Nazarian H. Physico–Chemical and in vitro Biological Study of Zinc-Doped Calcium Sulfate Bone Substitute // *J. Biomed. Mater. Res., Part B.* 2009. V. 91. № 1. P. 37–45.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31371>
10. Dikici B.A., Dikici S., Karaman O., Oflaz H. The Effect of Zinc Oxide Doping on Mechanical and Biological Properties of 3D-Printed Calcium Sulfate Based Scaffolds // *Biocybern. Biomed. Eng.* 2017. V. 37. № 4. P. 733–741.
<https://doi.org/10.1016/j.bbe.2017.08.007>
11. Huang L., Xie Y.H., Xiang H.B., Hou Y.L., Yu B. Physiochemical Properties of Copper Doped Calcium Sulfate In Vitro and Angiogenesis in vivo // *Biotech. Histochem.* 2021. V. 96. № 2. P. 117–124.
<https://doi.org/10.1080/10520295.2020.1776392>
12. Ma Y., Li Y., Hao J., Ma B., Di T., Dong H. Evaluation of the Degradation, Biocompatibility and Osteogenesis Behavior of Lithium-Doped Calcium Polyphosphate for Bone Tissue Engineering // *Bio-Med. Mater. Eng.* 2019. V. 30. № 1. P. 23–36.
<https://doi.org/10.3233/BME-181030>
13. Li L., Peng X., Qin Y., Wang R., Tang J., Cui X., Li B. Acceleration of Bone Regeneration by Activating Wnt/B-Catenin Signalling Pathway Via Lithium Released from Lithium Chloride/Calcium Phosphate Cement in Osteoporosis // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1038/srep45204>
14. Таскаева Ю.С., Богатова Н.П. Соли лития в экспериментальной онкологии // *Сибирский науч. мед. журн.* 2019. Т. 39. № 5. С. 12–18.
<https://doi.org/10.15372/SSMJ20190502>
15. Xuemei Wang, Songsong Zhu, Xiaowen Jiang, Yunfeng Li, Donghui Song, Jing Hu. Systemic Administration of Lithium Improves Distracted Bone Regeneration in Rats // *Calcif. Tissue Int.* 2015. V. 96. P. 534–650.
<https://doi.org/10.1007/s00223-015-0004-7>
16. Keselowsky B.G., Collard D.M., García A.J. Surface Chemistry Modulates Focal Adhesion Composition and Signaling Through Changes in Integrin Binding // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 28. P. 5947–5954.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.062>
17. Смирнов В.В., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Смирнов С.В., Баринов С.М. Влияние замещений фосфат-групп на сульфат-группы на фазообразование при синтезе гидроксиапатита // *Докл. Академии наук.* 2017. Т. 476. № 3. С. 293–296.
<https://doi.org/10.7868/S0869565217270111>
18. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов / Под ред. Тимашева В.В. М.: Высш. школа, 1980. 472 с.
19. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде. Рипол Классик, 1972. 245 с.
20. Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Антонова О.С., Тютькова Ю.Б., Смирнов С.В., Баринов С.М., Комлев В.С. Особенности растворимости и цитосовместимости in vitro костных цементов на основе сульфата кальция, содержащих фосфат-ионы // *Материаловедение.* 2021. № 6. С. 39–48.
<https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-6-39-48>
21. Izquierdo-Barba I., Salinas A.J., Vallet-Regí M. In vitro Calcium Phosphate Layer Formation on Sol-Gel Glasses of The CaO–SiO₂ System // *J. Biomed. Mater. Res.* 1999. V. 47. № 2. P. 243–250.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199911\)47:2<243::AID-JBM15>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199911)47:2<243::AID-JBM15>3.0.CO;2-S)
22. Koutsoukos P.G., Nancollas G.H. Crystal Growth of Calcium Phosphates-Epitaxial Considerations // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 53. № 1. P. 10–19.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90051-8)
23. Меньшикова Е.А., Жакова У.В. Применение синхронного термического анализа при изучении гипсового сырья // *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти ПН Чирвинского.* 2008. № 11. С. 78–80.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ХЛОРАМФЕНИКОЛА В ВОДЕ

© 2023 г. Л. Н. Скворцова¹, *, К. И. Казанцева¹, К. А. Болгару²,
А. А. Рерг², И. А. Артюх¹, К. А. Дычко¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

²Томский научный центр СО Российской академии наук, пр. Академический, 10/3, Томск, 634021 Россия

*e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия с добавками металлического тантала (0, 5, 10, 15 мас. %) получены металлокерамические композиты Fe/TaON/ β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅. Установлен фазовый состав, изучены морфологические особенности и оптические свойства композитов. Проведена оценка кислотно-основных свойств поверхности, адсорбционной и фотокаталитической активности композитов в процессе деградации хлорамфеникола при облучении УФ- и видимым светом. Показана высокая эффективность композитов для окислительной деструкции хлорамфеникола (98%) при облучении видимым светом.

Ключевые слова: самораспространяющийся синтез, металлокерамические композиты, оксинитрид тантала

DOI: 10.31857/S0002337X23030120, **EDN:** YTVAKH

ВВЕДЕНИЕ

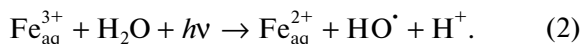
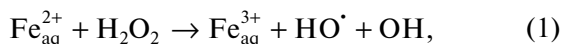
Отходы лекарственных и фармацевтических средств получили название органических микрозагрязнителей, поскольку характеризуются высокой токсичностью и вызывают рост вредного воздействия на водную систему [1]. Полное удаление фармацевтических поллютантов из водных сред связывают с применением передовых окислительных технологий (AOPs — Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации частиц с высокой реакционной способностью. В этой связи возрос интерес к применению гетерогенного фотокатализа как передовой технологии окисления.

В гетерогенном фотокатализе перспективны полупроводниковые материалы. Для сдвига активности полупроводниковых фотокатализаторов в область видимого света используют композиционные материалы, состоящие из нескольких полупроводников, для расширения диапазона действующего света. Установлена высокая эффективность комбинированных фотокатализаторов g -C₃N₄/TiO₂, ZnO₂/ g -C₃N₄, PbO/Bi₂O₃/Fe₂O₃ и Ag/CeO₂ в процессах очистки воды от антибиотиков, хлорорганических соединений и красителей при облучении видимым светом [2–5]. Пер-

спективным для синтеза композиционных фотокатализаторов является TaON [6, 7], который способен поглощать в видимой области спектра ($E_g = 1.8$ – 2.06 эВ) [8]. В работе [9] отмечена стабильность керамических материалов на основе сиалона и Si₃N₄ в качестве носителей для фотокатализаторов.

Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе нитридов бора, кремния и сиалона в процессах окислительной деструкции диклофенака при УФ-облучении [10, 11]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице широкозонных полупроводников (β -Si₃N₄, β -Si₃Al₃O₃N₅) и фазы металлического железа, что в присутствии H₂O₂ дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. В гомогенном фотокатализе эффективным является процесс Фентона (реакция (1)). Реакцию Фентона можно ускорить облучением ультрафиолетовым светом, в результате чего ионы Fe³⁺ конвертируются в ионы Fe²⁺ с образованием дополнительного количества гидроксильных радикалов (реакция (2)). Реакции ионов Fe²⁺/Fe³⁺ с H₂O₂ в условиях УФ-излучения называют фото-

Фентон-процессом, он обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник $\text{HO}^\bullet$ -радикалов [12]:



Цель настоящего исследования – синтез железосодержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния и сиалона, включающих полупроводниковые соединения тантала, для деструкции хлорамфеникола (CHL) в условиях облучения видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов. Железосодержащие металлокерамические композиты получали в режиме автоволнового горения в азоте смеси, состоящей из ферросиликоалюминия (ФСА) и добавок металлического тантала: 0, 5, 10, 15 мас. %. Использовали сложный ферросплав ФСА промышленной марки ФС45А15. Проводили предварительную механоактивацию смеси в планетарной мельнице АПФ-5 с центробежной силой 60g. Азотирование активированной смеси порошков проводили в установке постоянного давления объемом 3 л с рабочим давлением 10 МПа. Реакцию горения инициировали с помощью электрического импульса, передаваемого от трансформатора.

Методы исследования. Фазовый состав материалов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD6000 (Япония, Shimadzu) при Co -излучении со скоростью съемки 2–4 град/мин. Для расшифровки дифрактограмм использовали программное обеспечение Match3 с базой данных PDF 4. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5×10^{-2} Па; камера для образца: 30–50 Па). Микрорентгено-спектральный анализ (МРСА) поверхности проводили с использованием приставки Quantax 70 к РЭМ. Оптические свойства материалов исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometer Evolution 600, в качестве базового эталона использовали MgO . Регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения, используя функцию Кубелка–Мунка ($F = (1 - R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения). Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли по краю основной полосы оптического поглощения, экстраполируя линейный участок зависимости $[F(R)E]^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$.

Методом рН-метрии изучали интегральную кислотность поверхности композитов по методике [13]. Распределение поверхностных центров по кислотно-основным свойствам исследовали индикаторным методом Гаммета и Танабе с использованием 15 индикаторов со значениями pK_a в интервале $-0.29...+12.8$. Рассчитывали концентрацию активных центров (q) [14], эквивалентную количеству адсорбированного красителя с определенным значением pK_a и строили зависимость $q_{pK_a} = f(pK_a)$. Функцию кислотности поверхности композитов рассчитывали как среднестатистическую величину по уравнению

$$H_0 = \frac{\sum pK_a q_{pK_a}}{\sum q_{pK_a}}, \quad (3)$$

где q_{pK_a} – количество центров данной кислотной силы.

Источники излучения. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Источник видимого излучения – светодиодная лампа DIORA 30 (ЗАО “Физтех-Энерго”, г. Томск).

Методика адсорбционного и фотокаталитического эксперимента. Композит (200 мг) помещали в стеклянный/кварцевый стакан емкостью 100 мл заливали 10 мл раствора CHL ($C = 25$ мг/л, pH 3). Стакан закрывали и ставили на магнитную мешалку на 10 мин. Для протекания фото-Фентон-процесса добавляли 0.1 мл 0.1 М H_2O_2 . В фотокаталитическом эксперименте источник излучения располагался на расстоянии 20 см от мешалки. Контроль CHL в растворе осуществляли методом спектрофотометрии при 278 нм на приборе Evolution 600 (USA). Степень адсорбции/деградации CHL (R , %) оценивали по убыли из раствора:

$$R, \% = \frac{(C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{нач}}} \times 100, \quad (4)$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации CHL в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличение добавки тантала к ФСА приводит к уменьшению количества поглощенного азота и скорости распространения фронта волны горения (рис. 1). Это связано с большим размером частиц металлического тантала, что приводит к уменьшению от 0.85 до 0.76 м²/г удельной поверхности исходного материала, способного реагировать с азотом.

В табл. 1 представлен фазовый состав композитов. Основными фазами материалов являются

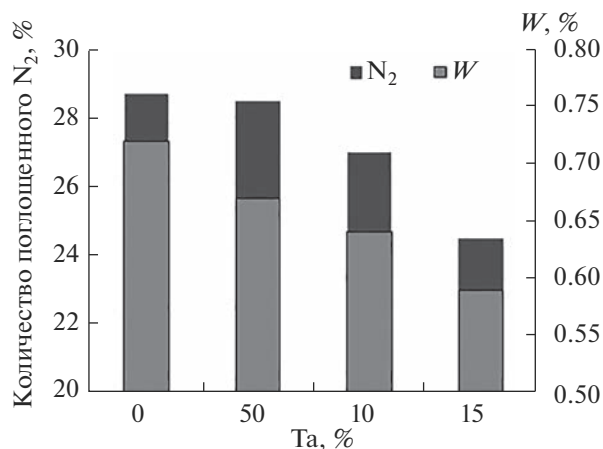


Рис. 1. Влияние добавки тантала на количество поглощенного азота и скорость горения порошковой смеси ФСА + Та.

β - Si_3N_4 и β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ с преобладанием нитрида кремния и металлический α -Fe. В композите 1 (без Та) также присутствуют силициды железа (Fe_xSi_y) — промежуточные продукты азотирования ФСА. В композитах 2–4 обнаружены фазы оксинитрида (TaON) и пентаоксида (Ta_2O_5) тантала (рис. 2).

По результатам рентгенофазового анализа определены типы структур основных фаз композитов и параметры кристаллической решетки (табл. 2).

Микрофотографии поверхности исследуемых композитов (рис. 3) свидетельствуют об их полидисперсности, гранулы образцов представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна. Введение в шихту 5% Та (образец 2) практически не влияет на структуру образца по сравнению с образцом 1. Все частицы распределены относительно равномерно по поверхности материала. Добавка тантала приводит к уменьшению температуры горения от 2150 до 1920°C (0% Та — 2150, 5% Та — 2100, 10% Та — 2000, 15% Та — 1920). Увеличение степени разбавления исходной шихты танталом до 10–15% (образцы 3, 4) приводит к образованию крупных капель расплава

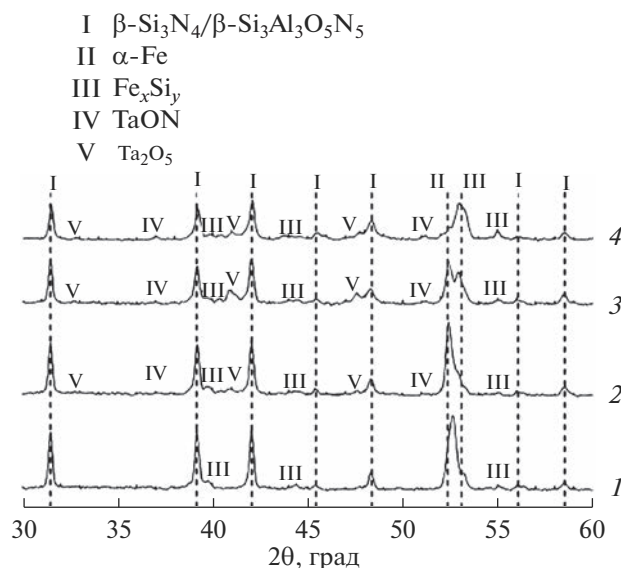


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов ФСА с различными добавками Та: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15 мас. %.

железа, окруженных кристаллами нитрида кремния. При таком разбавлении снижаются температура горения и, соответственно, скорость распространения послойного горения, что приводит к более длительному нахождению реагентов в зоне реакции.

Результаты локального МРСА поверхности (табл. 3) указывают на то, что темные частицы преимущественно представляют собой керамическую матрицу, содержащую нитриды и оксинитриды кремния и алюминия. Рентгенофазовый анализ показал наличие в данных областях β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. В светлых частицах железа значительно больше, что может свидетельствовать о наличии (свободного) металлического железа.

Исследование оптических свойств композитов проводили с использованием спектров поглощения (рис. 4). В состав керамической матрицы входят широкозонные полупроводники β - Si_3N_4 , β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, поглощающие в области 230–350 нм,

Таблица 1. Фазовый состав, содержание тантала и функция кислотности поверхности композитов (H_0)

Композит	1	2	3	4
Та _{доб} , мас. %	0	5	10	15
Фазовый состав	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, Fe_xSi_y	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TaON, Ta_2O_5	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TaON, Ta_2O_5	β - Si_3N_4 , α -Fe, β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TaON, Ta_2O_5
Та, ат. %	0	0.03–0.07	0.18–5.0	0.1–4.1
H_0	5.40	5.61	6.12	5.47

Таблица 2. Типы структур и параметры кристаллических решеток фаз в образцах композитов

Фазы композита	Тип структуры	a , Å	b , Å	c , Å
β - Si_3N_4	Гексагональная	7.6	7.6	2.91
β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	Гексагональная	7.6	7.6	2.98
α -Fe	Кубическая	2.87	2.87	2.87
TaON	Моноклинная	4.971	5.034	5.18
Ta ₂ O ₅	Ромбическая	3.70	3.89	6.53

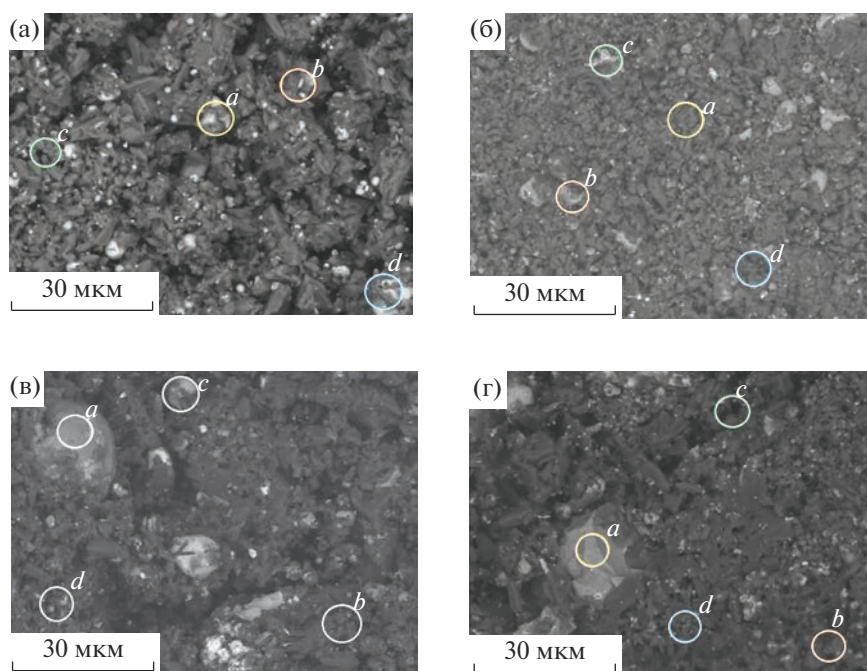
Таблица 3. Содержание (ат. %) элементов в разных локальных областях поверхности композитов по результатам МРСА

Элемент	C , ат. %															
	1				2				3				4			
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
Si	29	26	25	24	46	30	25	30	28	39	25	27	46	30	26	28
N	45	49	48	42	29	40	31	45	12	43	20	44	15	51	44	47
Al	12	12	14	17	14	9	14	12	21	9	13	13	11	8	18	13
O	8	10	7	5	7	11	7.9	10	4.4	7	11	10	4	9	8	9
Fe	6	3	6	12	2.9	10	22	3	34	2	25	5.5	23	1.9	3	2.8
Ta	0	0	0	0	0.1	0	0.1	0	0.6	0	6	0.5	1	0.1	1	0.2

Примечание. См. рис. 3.

и среднезонный полупроводник TaON. При сопоставлении спектров поглощения можно отметить лишь незначительные отличия: добавки металлического тантала в количестве 10, 15 мас. %

(образцы 3, 4) приводят к увеличению степени поглощения композитов в области ~ 330 нм. Определение E_g полупроводника TaON, поглощающего в области 540–560 нм ($E_g \approx 2$ эВ) [8], оказалось за-

**Рис. 3.** Микрофотографии композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) (см. табл. 1).

труднительным из-за влияния других полупроводниковых соединений.

Нитрид кремния является основной фазой керамической матрицы композитов. Определение ширины запрещенной зоны β - Si_3N_4 проводили из зависимостей $[F(R)E]^2 - h\nu$ (рис. 5).

Полученные значения E_g представлены в табл. 4, где они сопоставлены с литературными данными для полупроводников, входящих в состав керамической матрицы. Ширина запрещенной зоны полупроводников исследуемых композитов ниже E_g нитрида кремния [15], но согласуется с величиной E_g для β - Si_3N_4 , установленной нами для композита на основе β - Si_3N_4 , включающего небольшие количества силана [16]. С увеличением добавки тантала в исходную шихту наблюдается уменьшение E_g нитрида кремния. Это может быть связано с влиянием полупроводника TaON с более низким значением E_g , что может приводить к разделению зарядов.

Каталитическая активность композитов зависит от кислотно-основных свойств поверхности, которые определяют реакционную способность и избирательность адсорбции. Методом pH-метрии проведена оценка интегральной кислотности поверхности (рис. 6). Плавное смещение pH кинетических кривых в слабоосновную область указывает на присутствие уже гидроксильированных брэнстедовских центров.

Кривые распределения центров адсорбции (РЦА) с определенным значением pK_a красителей-индикаторов Гаммета в диапазоне $-0.29 \dots 12.80$ представлены на рис. 7. На поверхности композита 1 преобладают основные центры Льюиса $\equiv\text{N}$: и слабокислотные центры Бренстеда $\text{N}:\text{H}-\text{OH}^{\delta-}$. На поверхности образца 2 преобладают сильнокислотные центры Бренстеда ($\text{SiO}-\text{H}^{\delta+}$, $\text{AlOH}-\text{H}^{\delta+}$); образец 3 содержит большое количество слабокислотных центров Бренстеда ($pK_a = 6.4$), образованных фазой α -Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и основных центров Бренстеда ($pK_a = 10.5$). Образец 4 по характеру РЦА идентичен образцу 1 с преобладанием центров Бренстеда с $pK_a = 7.1$. Значения функции кислотности Гаммета композитов (табл. 1) свидетельствуют о слабокислотной природе их поверх-

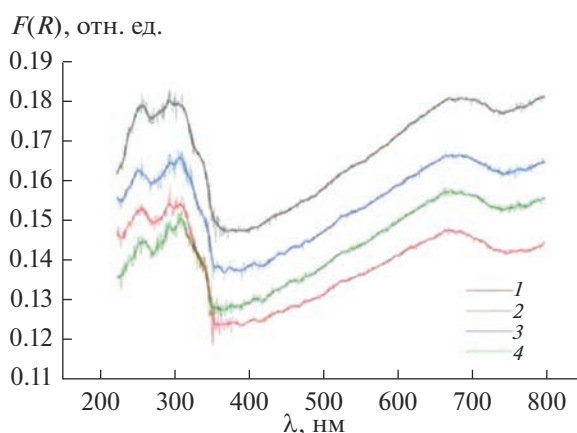
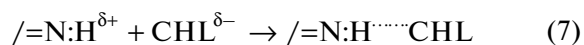
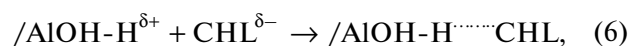
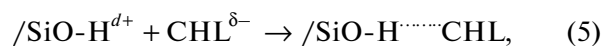


Рис. 4. Электронные спектры поглощения металло-керамических композитов.

ности и повышенной селективности к слабоосновным молекулам.

В табл. 5 приведены результаты исследования адсорбционной и фотокаталитической активности композитов с различной дисперсностью частиц в процессе окислительной деструкции CHL. Крупнодисперсная фракция включала частицы с размером $0.65\text{--}2.5$ мкм, мелкодисперсная — <0.65 мкм. Все композиты характеризуются достаточно высокой и сопоставимой адсорбционной активностью к CHL, что коррелирует с количеством активных центров с pK_a 5.5 и pK_a 11.3 на поверхности композитов (рис. 7). Слабокислотные свойства CHL обусловлены наличием вторичной аминогруппы ($=\text{NH}$, $pK_a = 5.5$) и фенольных групп ($-\text{OH}$, $pK_a = 11.3$), поэтому процесс адсорбции можно представить с участием кислотных и основных центров Бренстеда:



(/ — символы поверхности композита).

Каталитическая активность образцов крупнодисперсной фракции в условиях УФ- и видимого света определяется морфологическими осо-

Таблица 4. Результаты оценки ширины запрещенной зоны полупроводников в композитах

Композит	E_g , эВ	Полупроводник	E_g , эВ
1	3.25	β - Si_3N_4	4.0–4.5 [15]
2	3.22	$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$	2.3–5.3 [17]
3	3.15	β - Si_3N_4 ,	3.3 [16]
4	3.14	β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	

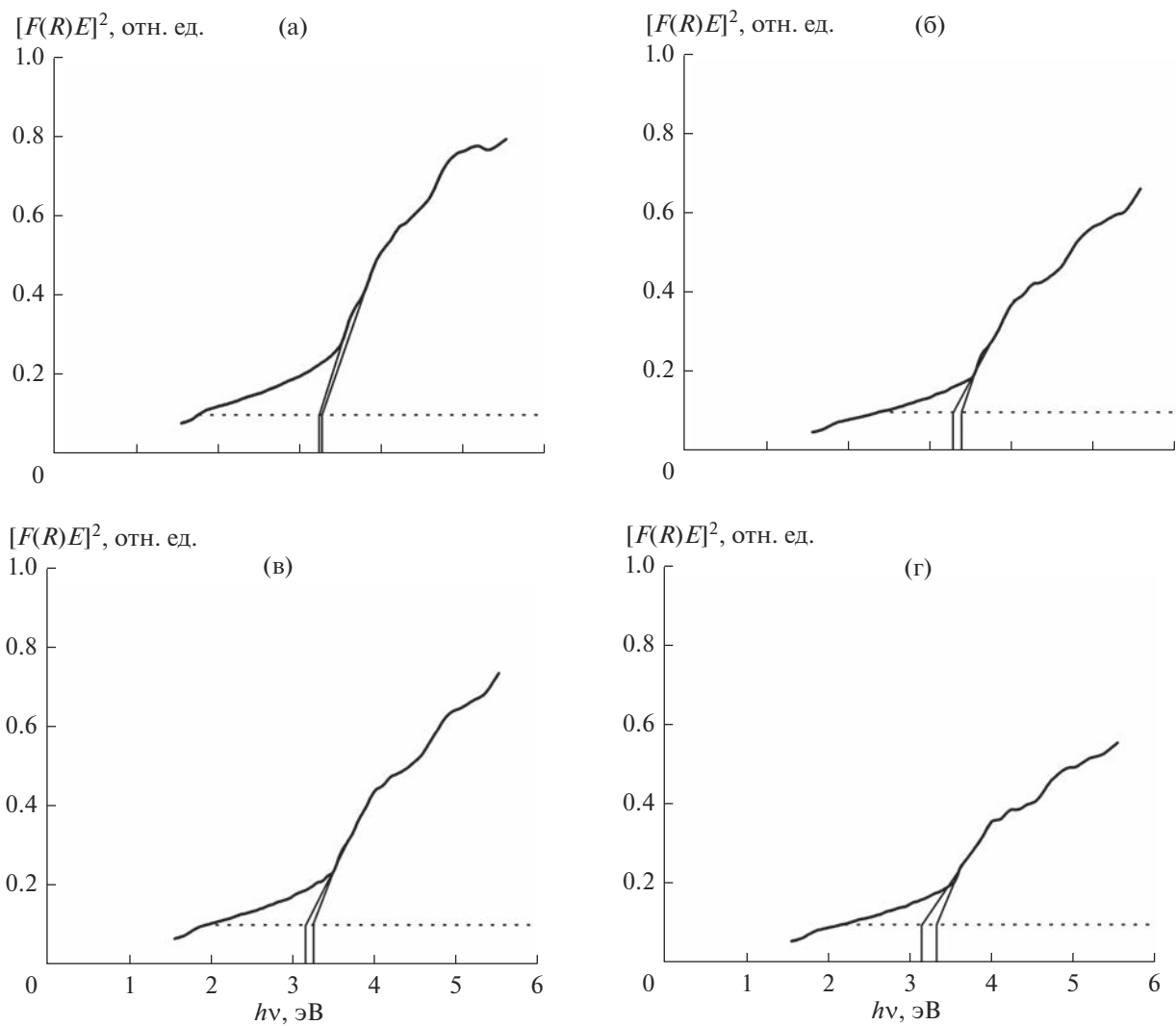


Рис. 5. Зависимости коэффициента поглощения композитов 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) от энергии фотона.

бенностями их поверхности. Наибольшая степень деградации CHL при УФ-облучении наблюдается в присутствии образцов 1 и 2, характеризующихся более равномерным распределением частиц по поверхности. Наименьшая активность композита 3 обусловлена расположением на поверхности круп-

Таблица 5. Степень адсорбции и фотокаталитической деградации CHL в присутствии композитов при различных условиях ($C_{\text{CHL}} = 25$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, масса катализатора $m_{\text{кт}} = 200$ мг, $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $\tau_{\text{УФ}} = 10$ мин)

Композит	Fe, ат. %	Адсорбция, %		Деградация, %				
				УФ		видимый свет		видимый свет H_2O_2
		I	II	I	II	I	II	II
1	2–10	52	50	73	81	57	78	82
2	1.7–18	55	53	75	71	61	78	98
3	1.3–32	49	53	42	47	49	96	87
4	3.8–7.3	49	43	63	49	59	72	91

Примечание. Погрешность результатов не превышает 7–8%; I – крупнодисперсная фракция, II – мелкодисперсная фракция.

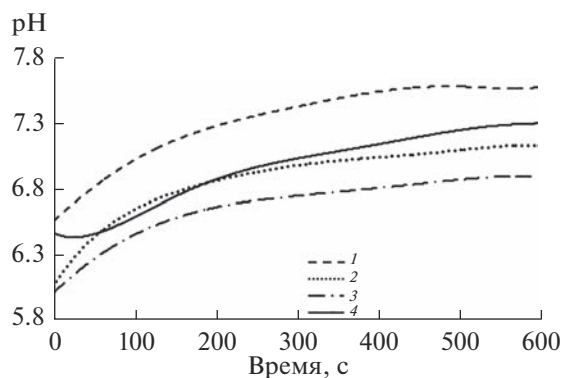


Рис. 6. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов.

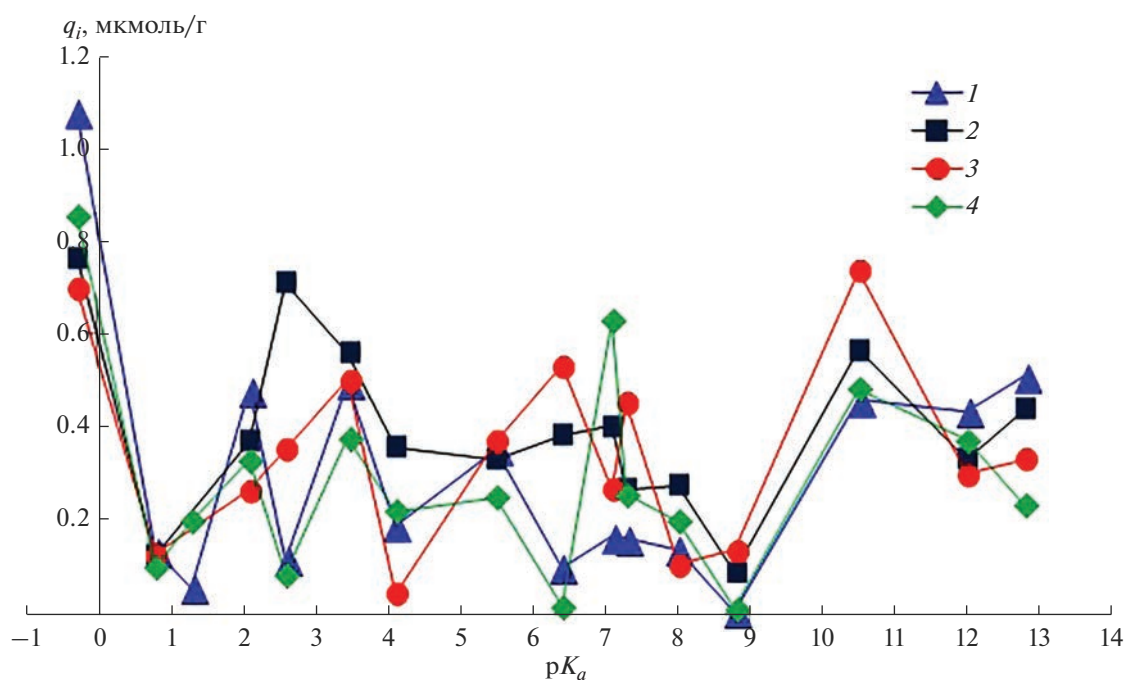


Рис. 7. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов.

ных шарообразных частиц расплава железа, маскирующих частицы полупроводников. Добавка H_2O_2 создает условия для фото-Фентона-процесса и генерации $HO^\bullet$ -радикалов, что приводит к значительному увеличению степени деструкции СНЛ. Оптимальные условия для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа наблюдаются в присутствии образца 2, что выражается практически в полной (98%) деструкции СНЛ. Степень адсорбции и деструкции СНЛ при УФ-облучении практически не зависит от дисперсности образцов. При облучении видимым светом значительно увеличивается деструкция СНЛ (96%) в присутствии мелкодисперсного композита 3, со-

держащего наибольшее количество поверхностного тантала (табл. 1). Вероятно, уменьшение дисперсности частиц способствует поглощению видимого света TaON и указывает на его участие в фотокаталитическом процессе. Невысокая степень деструкции СНЛ (72%) в присутствии образца 4 при облучении видимым светом обусловлена особенностями морфологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом автоволнового горения в азоте ФСА с добавками металлического тантала (5, 10, 15 мас. %) синтезированы железосодержащие металлоке-

рамические композиты. Установлен фазовый состав композитов: основные фазы — β - Si_3N_4 , β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и α -Fe, дополнительные фазы — TaON, Ta_2O_5 . Увеличение добавки Ta в шихту уменьшает температуру горения и влияет на морфологию поверхности синтезированных материалов, делая ее менее однородной. Методом электронной спектроскопии диффузного отражения определена ширина запрещенной зоны полупроводника β - Si_3N_4 , которая уменьшается с увеличением добавки тантала в исходную шихту ($E_g = 3.14\text{--}3.25$ эВ).

Изучены интегральные кислотно-основные свойства поверхности композитов, индикаторным методом Гаммета и Танабе установлено количество центров различной кислотности. Проведена оценка адсорбционной и фотокаталитической активности композитов в процессе деструкции CHL в условиях УФ- и видимого облучения. Адсорбционная активность композитов к CHL (~50%) определяется количеством активных центров с pK_a 5.5 и 11.3.

Установлены оптимальные условия для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа (композит 2, дисперсность 0.65–2.5 мм), приводящие практически к полной деградации CHL (98%) в условиях видимого света и добавки H_2O_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № 121031800148-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. et al.* An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently launched Directive 2013/39/EU // *Environ. Int.* 2015. V. 75. P. 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
2. *Huang J., Li R., Li D. et al.* One-Step Synthesis of Phosphorus/oxygen Co-Doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /Anatase TiO_2 Zscheme Photocatalyst for Significantly Enhanced Visible-Light Photocatalysis Degradation of Enrofloxacin // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. P. 121634.
3. *Florent M., Giannakoudakis D.A., Bandoz T.* Detoxification of Mustard Gas Surrogate on $\text{ZnO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ Composites: Effect of Surface Features' Synergy and Day-night Photocatalysis // *Appl. Catal., B.* 2020. V. 272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119038>
4. *Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 1. С. 118–126. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22010032>
5. *Zhang P., Liu B., Li Yu. et al.* Egg White-Mediated Synthesis and Application of Ag/CeO_2 Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 14. P. 2036–2044. <https://doi.org/10.1134/S0036023621140096>
6. *Орлов В.М., Седнева Т.А.* Синтез и фотокаталитические характеристики мезопористого оксинитрида тантала // *Перспективные материалы.* 2017. № 1. С. 5–12.
7. *Duan Li, Liang Zeng, Bin Li et al.* Rapid Synthesis of Dielectric Tantalum-Based Oxynitrides // *Mater. Des.* 2020. V. 187. P. 108416. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108416>
8. *Fang C.M., Orhan E., de Wijs G.A., Hintzen H.T.* The Electronic Structure of Tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta_3N_5 // *J. Mater. Chem.* 2001. № 11. P. 1248–1252. <https://doi.org/10.1039/B005751G>
9. *Qijie Jin, Bingxu Lu, Youchun Pan et al.* Novel Porous Ceramic Sheet Supported Metal Reactors for Continuous-Flow Catalysis // *Catal. Today.* 2019. № 3. P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.006>
10. *Sherstoboeva M.V., Bavykina A.V., Bolgaru K.A. et al.* Metal-Ceramic Composites for Photocatalytic Oxidation of Diclofenac in Aqueous Solution // *J. ChemistrySelect.* 2020. № 5. P. 1912–1918. <https://doi.org/10.1002/slct.201904010>
11. *Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В. и др.* Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 6. С. 926–931. <https://doi.org/10.31857/S0044453720060242>
12. *Wadley S., Waite T.D.* Fenton Processes-Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
13. *Нечипоренко А.П., Кудряшова А.И.* Исследование кислотности твердых поверхностей методом рН-метрии // *ЖПХ.* 1987. Т. 60. № 9. С. 1957–1961.
14. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб: Лань, 2017. 284 с.
15. *Гриценко В.А.* Электронная структура нитрида кремния // *Успехи физических наук.* 2012. Т. 182. № 5. С. 531–541. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205d.0531>
16. *Artukh I.A., Bolgaru K.A., Dychko K.A. et al.* Hydrogen Production by Photocatalytic Degradation of Organic Substances Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under UV and Visible-Light Irradiation // *J. ChemistrySelect.* 2021. № 6. P. 10025–10032. <https://doi.org/10.1002/slct.202102014>
17. *Cheng M., Zeng G., Huang D. et al.* Hydroxyl Radicals Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Remediation of Soils Contaminated with Organic Compounds: A review // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 284. P. 582–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>

УДК 615.453.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕЗОРБЦИИ В ТРИС-БУФЕРЕ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ВОЛЛАСТОНИТА И ЖЕЛАТИНА

© 2023 г. А. П. Солоненко¹*, А. Е. Шевченко¹, Д. А. Полонянкин²

¹Омский государственный медицинский университет, ул. Ленина, 12, Омск, 644099 Россия

²Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

*e-mail: annsolonenko@gmail.com

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

В ходе исследования *in vitro* установлено, что гранулы на основе желатина и синтетических керамических порошков с варьируемой пропорцией $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-CaSiO}_3$ при контакте с трис-буфером быстро гидратируются и набухают, увеличиваясь в размерах до 1.2 раз. Далее они постепенно деградируют, выделяя в раствор ионы кальция, фосфатные и силикатные анионы. Близкие концентрации данных ионов обнаружены в системах с материалами, содержащими от 20 до 60 мас. % силиката кальция. Показано, что убыль массы композитов за счет растворения минеральных компонентов и желатина выше, чем у гранул только из апатита или волластонита.

Ключевые слова: биоматериалы, растворение, гранулированные материалы, фосфаты кальция, силикаты кальция

DOI: 10.31857/S0002337X23030144, EDN: YUNHSG

ВВЕДЕНИЕ

Синтетический гидроксиапатит (ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в определенной степени подобен минеральному веществу костных тканей человека. В этой связи он достаточно долгое время считался наиболее подходящим компонентом материалов для остеопластики. Однако необходимость корректировки малой скорости его растворения обуславливает перспективность создания композитов на основе апатита и более резорбируемых веществ. С этой точки зрения активно изучаются смеси ГА и волластонита (ВТ, $\beta\text{-CaSiO}_3$). Разрабатываются подходы к синтезу названных композитов [1–7], исследуются их свойства, в т. ч. растворимость в модельных жидкостях [3, 7–11] как одна из важнейших характеристик, обеспечивающих возможность постепенной деградации имплантата и его замены нативной костной тканью.

Наиболее часто эксперименты по резорбции материалов проводят с использованием синтетической биологической жидкости [7–11] (simulated body fluid, SBF [12]) и трис-буфера с pH 7.4, близким к кислотности плазмы крови человека [3, 7]. В первом случае, как правило, совместно с растворением компонентов матриц быстро запускаются процессы осаждения на их поверхностях фосфатов кальция (ФК). Так, в статье [7] сообщается,

что керамики, содержащие более 30 мас. % ВТ (остальное — ГА), уже через 1 сут контакта с SBF полностью покрываются плотным слоем апатита, который экранирует основной объем материала от окружающей среды и тормозит растворение его компонентов. Таким образом, для изучения растворимости и динамики деградации материалов в качестве модельной жидкости предпочтительно использование трис-буфера, изначально не содержащего осадкообразующих ионов и веществ.

Также стоит отметить, что в экспериментах по резорбции композитов ГА и ВТ, как правило, используют плотные прессовки или пористые матриксы в виде дисков, пластин, блоков, цилиндров. Подобные объемные структуры не всегда удобны для клинического применения и имплантации в место костного дефекта. Гораздо более универсальны гранулированные материалы, которыми могут быть заполнены полости различных форм и размеров.

Ранее авторами настоящей статьи разработан одностадийный способ получения порошковых композитов с варьируемым содержанием ГА и ВТ (Патент РФ № 2657817) и установлены условия формирования из них сферических гранул [13].

Цель данной работы — сравнительное исследование динамики резорбции в трис-буфере грану-

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов

ГА/ВТ*, мас. %	$W_{\text{МС}}$, мас. %	$W_{\text{жел}}$, мас. %	$HV_{0.02}$, МПа	П, %
100/0	91.5 ± 0.2	6.76 ± 0.21	17.6 ± 0.5	43 ± 1
80/20	77.6 ± 1.1	18.4 ± 0.7	17.0 ± 0.4	41 ± 3
60/40	77.1 ± 4.3	18.7 ± 0.5	22.2 ± 0.4	52 ± 2
40/60	76.6 ± 5.3	20.4 ± 0.3	24.1 ± 0.3	55 ± 3
20/80	79.9 ± 2.9	14.2 ± 1.0	22.7 ± 0.4	50 ± 4
0/100	82.8 ± 0.8	15.4 ± 0.7	16.9 ± 0.4	53 ± 4

Примечание. $W_{\text{МС}}$ и $W_{\text{жел}}$ – массовые доли минеральной составляющей (ГА и ВТ) и желатина в гранулах, HV – микротвердость по Виккерсу, П – открытая пористость.

* В керамическом порошке, взятом для синтеза гранул.

лированных материалов с различным соотношением $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-CaSiO}_3$, со связующим биополимером желатином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гранулы для исследования получали по суспензионной технологии [13, 14] из синтетических керамических порошков, содержащих от 0 до 100 мас. % ГА в смеси с ВТ, и водного раствора

желатина (марка П-11, РусХим). Макроскопически опытные образцы представляли собой набор сфер белого цвета с диаметром до 5 мм (преобладающая фракция с размерами 1–2 мм) и микротвердостью не менее 17 МПа (табл. 1). Они содержали до 20 мас. % желатина. Остальное приходится на минеральные компоненты (ГА и ВТ), смешанные в различных пропорциях. Гранулы имели шероховатую поверхность и пористость около 50% (рис. 1, табл. 1).

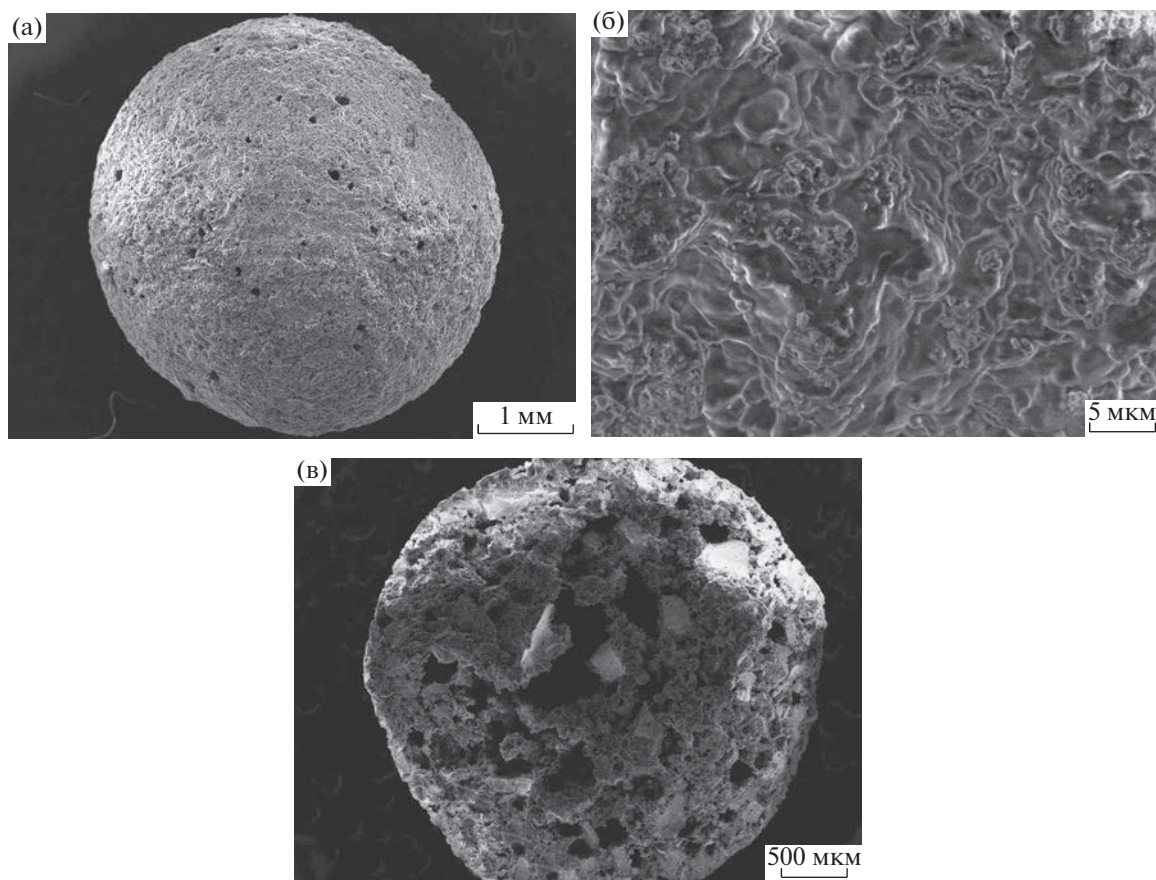


Рис. 1. Микрофотографии внешней поверхности (а, б) и внутренней структуры (в) гранул с пропорцией ГА/ВТ 40/60.

Набухание гранул оценивали при выдерживании 0.2 г образца заданного состава в 3 мл трис-буфера при комнатной температуре в статичных условиях. После истечения заданного времени (от 5 мин до 3 сут) и удаления жидкой фазы измеряли массу образцов. Степень набухания (S) рассчитывали по формуле: $S = [(S_\tau - S_0)/S_0] \times 100\%$, где S_0 и S_τ — масса гранул до начала эксперимента и через время τ соответственно [15]. Изменение формы и размеров частиц в результате набухания контролировали на микроскопе “Микромед 3 (вар. 3–20М)” (Наблюдательные приборы), используя программу TourView для обработки изображений.

Для изучения динамики резорбции в трис-буфере отбирали фракцию гранул с диаметрами 1–2 мм. Исследования выполняли при соотношении твердое : жидкое = 1 : 50 г/мл, при комнатной температуре в статичных условиях, в трехкратной повторности. В заданные периоды времени (от 1 до 28 сут) отбирали аликвоты жидкой фазы для определения концентраций ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} . С целью обеспечения постоянства объема в изучаемую систему добавляли порцию свежего трис-буфера, по объему равную его части, взятой на анализ. По окончании эксперимента гранулы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Нерастворившуюся часть образцов взвешивали, рассчитывали потерю массы и исследовали физико-химическими методами.

Концентрации ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} в изучаемых растворах определяли по спектрофотометрическим методикам: кальций — по реакции с Арсеназо III в щелочной среде, фосфаты — УФ-методом по образованию в кислой среде фосфорно-молибденового комплекса, силикаты — по желтой форме молибдокремниевой кислоты [16]. Результаты анализов статистически обрабатывали с применением критерия Стьюдента.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu). Расшифровку дифрактограмм проводили в программном комплексе Sleva+ с использованием базы данных ICDD PDF-4+ 2022 г. ИК-спектры поглощения гранул регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (Simex) с помощью программы Zair 3.5 (Simex). Образцы готовили прессованием в таблетки с KBr. ИК-спектры записывали в области от 4000 до 500 см^{-1} . Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на синхронном термическом анализаторе STA-449C (NETZSCH). Образцы прокаливали на воздухе со скоростью нагрева 10°С/мин. По данным ТГА рассчитывали содержа-

ние желатина в исходных образцах и нерастворившейся части материалов. Морфологию гранул изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JCM-5700 (JEOL).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выдерживании гранул в трис-буфере происходит их набухание, масса материалов увеличивается во времени (рис. 2а). Наибольший прирост происходит в первый час контакта частей системы. Очевидно, это связано с заполнением жидкой фазой пор во внутренней структуре частиц и набуханием желатина. Подтверждением этому служат образование воздушных пузырьков на поверхности сфер, а также наблюдаемое при микроскопическом исследовании увеличение их размеров (до 20%). Степень набухания (S) коррелирует с содержанием желатина в материалах (табл. 1) и для всех образцов через 7 ч слабо изменяется. Вероятно, в данный период завершается формирование на поверхности гранул гидратированного слоя и запускаются процессы ионного обмена между твердой фазой и раствором. Об этом свидетельствует появление в системах ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} (рис. 2б–2г). Их концентрации увеличиваются в течение первых 3–7 сут контакта образцов со средой. Далее измеряемая величина либо выходит на плато, либо монотонно уменьшается.

Из рис. 2 видно, что текущие концентрации Ca^{2+} значительно превышают количества анионов. Это может быть связано с тем, что, согласно представлениям о химизме деградации фосфатов и силикатов кальция в водных средах [17, 18], ионы кальция первыми выделяются в раствор при гидратации поверхности солей. Кроме того, растворяясь, $\beta\text{-CaSiO}_3$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ одновременно выступают в качестве источника кальция. На большую скорость резорбции ВТ указывают более высокие концентрации ионов SiO_3^{2-} в системах по сравнению с PO_4^{3-} (рис. 2в, 2г). Это в свою очередь обусловлено большей растворимостью фазы $\beta\text{-CaSiO}_3$ ($\text{ПР} = 2.5 \times 10^{-8}$ [19], $s = 1.6 \times 10^{-4}$ моль/л) относительно апатита ($\text{ПР} = 1.58 \times 10^{-117}$ [20], $s = 4.6 \times 10^{-8}$ моль/л).

Текущие концентрации кальция в растворах возрастают по мере повышения содержания ВТ в образцах (рис. 2б). Минимальные количества Ca^{2+} зафиксированы в системе с гранулами из ГА, максимальные — с материалами из ВТ. В растворах с композитами обнаруживаются промежуточные количества ионов металла, однако они увеличиваются неравномерно. Наибольший рост кон-

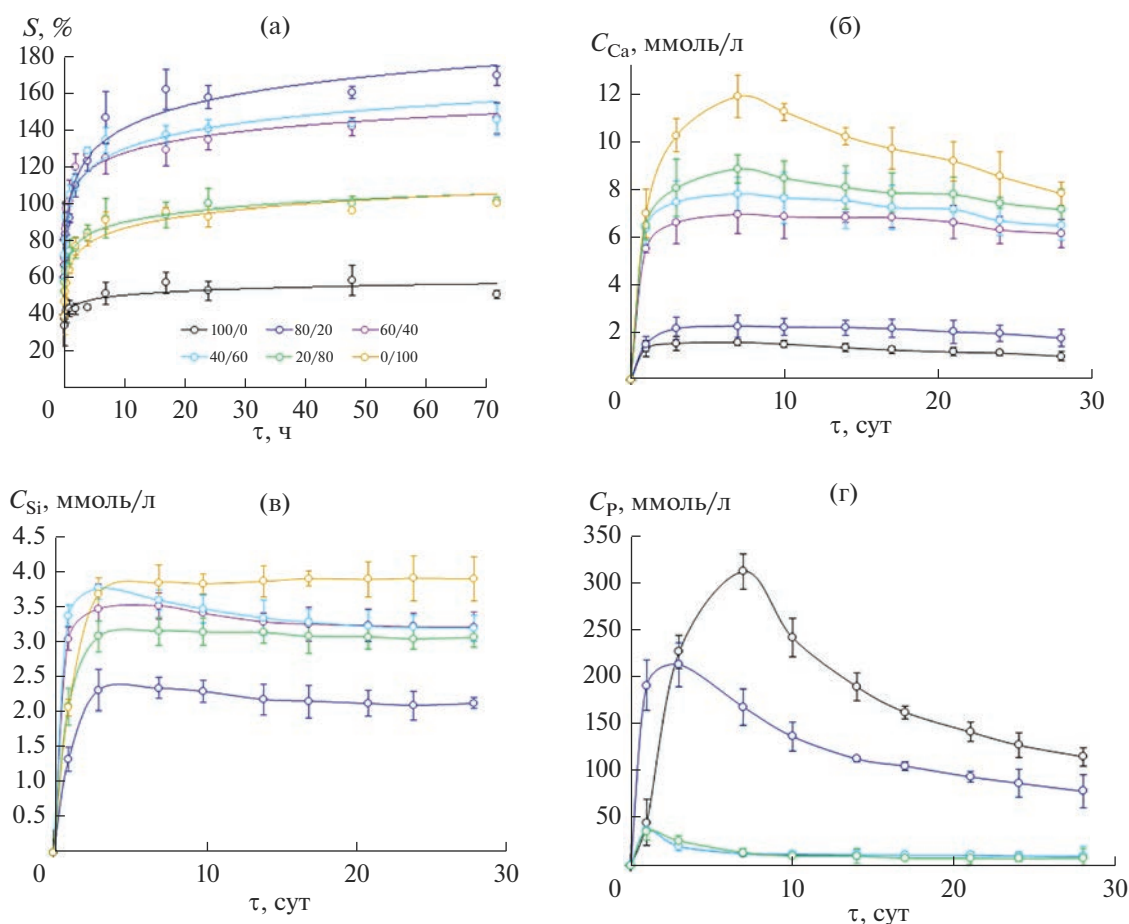


Рис. 2. Зависимости степени набухания (а), концентраций ионов кальция (б), силикат-ионов (в) и фосфат-ионов (г) от времени выдерживания в трис-буфере гранул с различной пропорцией ГА/ВТ.

центрации кальция в системах наблюдается при повышении доли ВТ с 20 до 40 мас. % ($\Delta C_{Ca} \approx 4$ мМ). Чуть меньший разрыв ($\Delta C_{Ca} \approx 3$ мМ) отмечается между кривыми $C(Ca^{2+}) = f(\tau)$, полученными для гранул с пропорцией ГА/ВТ 20/80 и 0/100, при $\tau = 7$ сут. Далее он сокращается за счет снижения концентрации ионов металла в системе с образцом из β -CaSiO₃, что может происходить в результате обратной сорбции Ca^{2+} поверхностным гидратированным слоем.

В случае силикатов наименьшие концентрации ионов обнаруживаются в растворах, контактировавших с гранулами с пропорцией ГА/ВТ 80/20, наибольшие – с материалами из ВТ (рис. 2в). При повышении доли β -CaSiO₃ в образце количества анионов в системах изменяются немонотонно. Так, в средах с композитом ГА/ВТ 20/80 силикат-ионов меньше, чем в случае соотношений 60/40 и 40/60. Вероятно, это связано с быстрым ионным обменом и гидратацией богатого ВТ материала с образованием на его поверхности слоя силикаге-

ля [18], который затрудняет дальнейшее активное растворение минеральных компонентов гранул.

Фосфат-ионы в количестве до 313 и 214 мкМ обнаруживаются в системах с гранулами из ГА и его композитом с 20 мас. % ВТ соответственно (рис. 2г). При достижении данных значений концентрация PO_4^{3-} снижается, очевидно, в результате начала осаждения аморфного ФК. Данное предположение подтверждается слабым ниспадающим трендом зависимостей $C(Ca^{2+}) = f(\tau)$, полученных для растворов, контактировавших с апатит-содержащими образцами, при $\tau > 7$ суток (рис. 2б). По-видимому, значительного уменьшения содержания катионов в системах не происходит из-за продолжающейся резорбции ВТ. Зависимости $C(PO_4^{3-}) = f(\tau)$, полученные для композитов с пропорциями ГА/ВТ 60/40, 40/60 и 20/80, фактически идентичны. Они также проходят через максимум, не превышающий 40 мкМ PO_4^{3-} , и к 10 сут выходят на плато при $C(PO_4^{3-}) = 10$ мкМ.

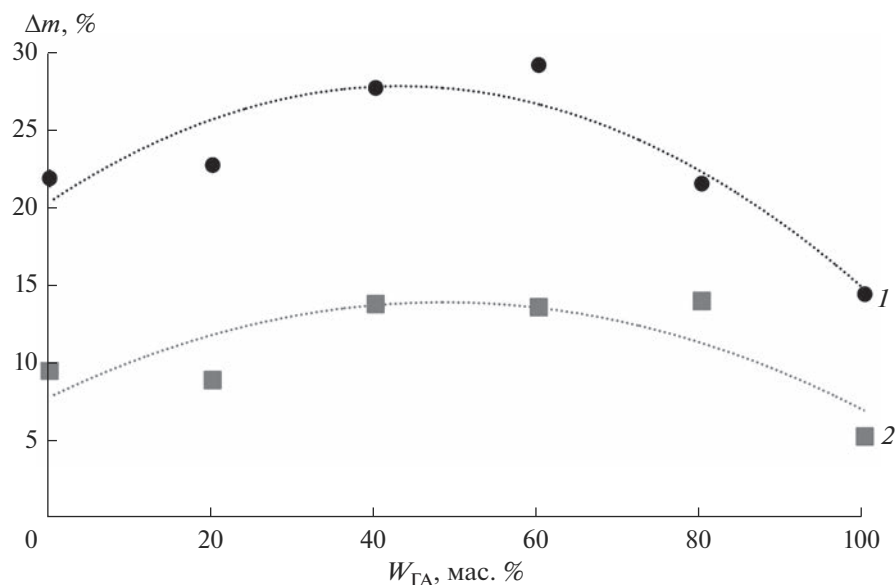


Рис. 3. Зависимости общей убыли массы гранул в процессе их выдерживания в трис-буфере (1) и содержания в них желатина (2) от доли ГА.

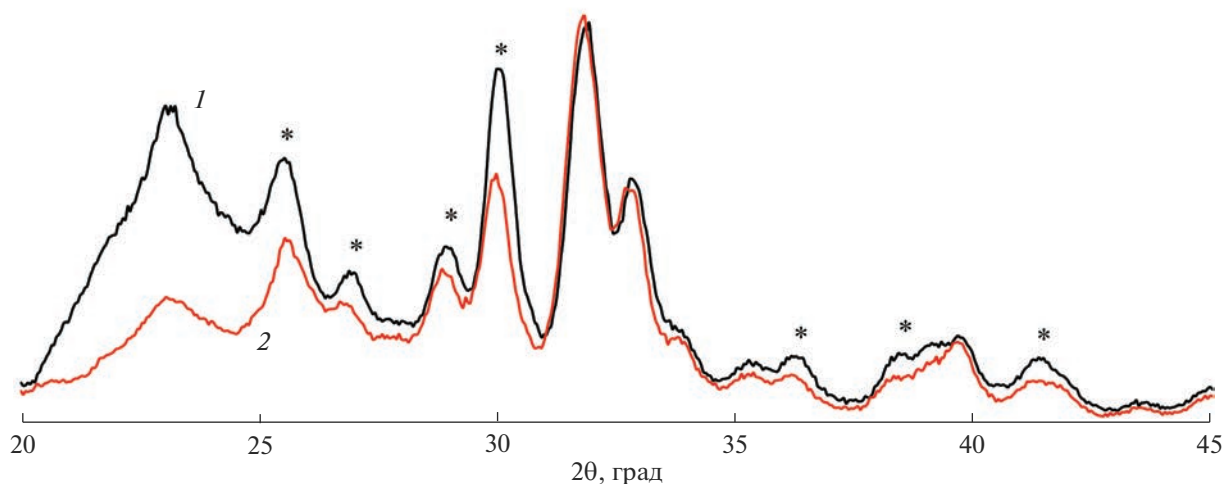


Рис. 4. Дифрактограммы гранул с пропорцией ГА/ВТ 40/60 до (1) и после выдерживания в трис-буфере (2); звездочками отмечены пики ВТ, снижение интенсивности которых наблюдается в эксперименте.

Таким образом, установленные изменения состава растворов указывают на то, что все исследуемые материалы при контакте с трис-буфером быстро гидратируются и постепенно растворяются, выделяя в раствор Ca^{2+} , SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} . Более высокие текущие концентрации силикат-ионов в системах (относительно фосфатов) свидетельствуют о большей скорости резорбции ВТ в сравнении с апатитом. Снижение количества PO_4^{3-} со временем происходит, вероятно, в результате осаждения аморфного ФК. Также отмечено, что ком-

позиты с пропорцией ГА/ВТ 60/40, 40/60 и 20/80 при выдерживании в трис-буфере ведут себя схожим образом, демонстрируя близкие значения текущих концентраций Ca^{2+} , SiO_3^{2-} и PO_4^{3-} .

Установлено, что в ходе эксперимента гранулы теряют до 30% массы (рис. 3). В сравнении с материалами из чистых веществ композиты на основе ГА и ВТ растворяются в большей степени. Для них зафиксированы большие потери массы за счет как растворения желатина, так и резорбции минеральных компонентов.

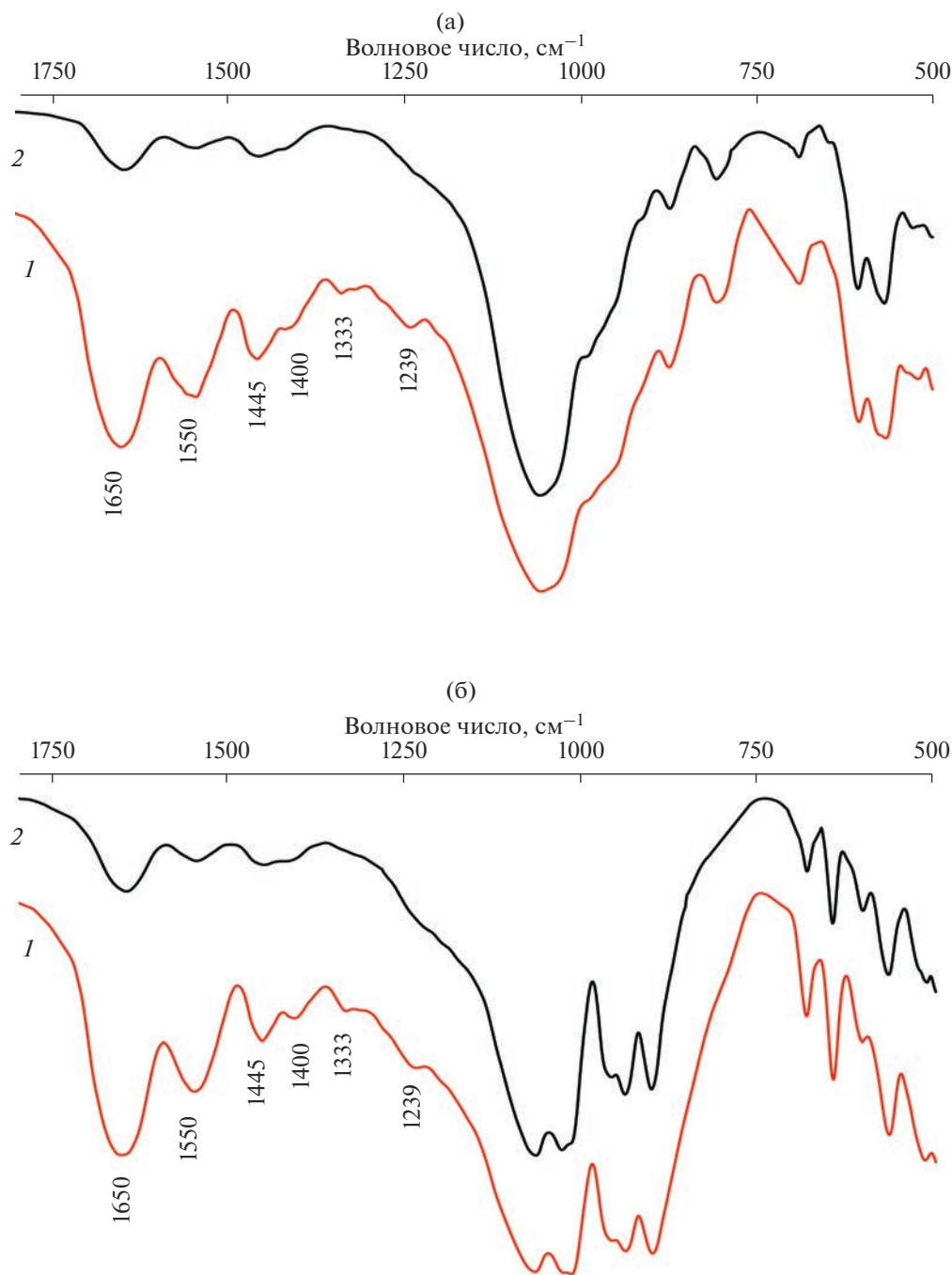


Рис. 5. ИК-спектры гранул с пропорцией ГА/ВТ 60/40 (а), 20/80 (б) до (1) и после (2) выдерживания в трис-буфере.

Сделанное ранее предположение о более активной резорбции ВТ подтверждается данными РФА. При сравнении дифрактограмм исходных гранул и извлеченных из трис-буфера через 28 сут заметно уменьшение интенсивности пиков β -CaSiO₃ (рис. 4), тогда как рефлексы ГА фактически не изменяются. Меньшую высоту имеет и пологий пик в области 20°–27°, вероятно,

указывающий на присутствие в составе материалов аморфной фазы желатина.

О снижении содержания органического компонента в гранулах в процессе их выдерживания в трис-буфере однозначно свидетельствуют результаты исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 5). Так, в спектрах исходных образцов проявляются интенсивные полосы в области

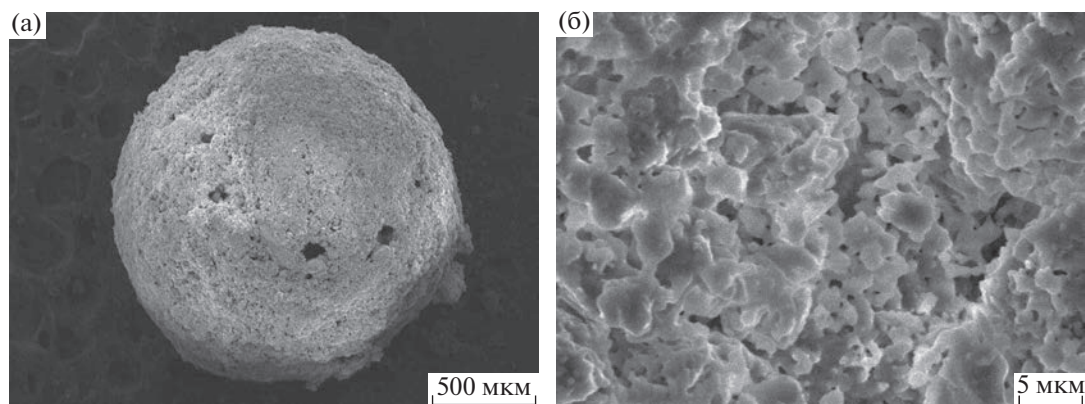


Рис. 6. Микрофотографии гранул (а) и их поверхности (б) после выдерживания в трис-буфере.

1240–1450 см^{-1} , вызванные колебаниями карбоксильных группировок в желатине I типа; максимум при 1550 см^{-1} , отвечающий деформационным колебаниям связей N–H в амиде II; и пик при 1650 см^{-1} , вызванный деформационными колебаниями связей N–H и валентными колебаниями связей C=O и O–H [21]. В спектрах нерастворившейся части гранул названные полосы поглощения значительно менее выражены.

В результате удаления желатина из состава материалов их микроструктура становится более пористой (рис. 6). На поверхности гранул появляется множество выступов, углублений и пор различных размеров. Просматриваются границы отдельных керамических частиц, которые в исходных образцах сглажены покрывающим их слоем полимера (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования динамики резорбции в трис-буфере гранул на основе ГА, ВТ и желатина установлено, что в первые часы контакта твердой и жидкой фаз активно протекают гидратация поверхности материалов и набухание органической составляющей. В результате частицы увеличиваются в размерах до 20%. Далее запускаются процессы ионного обмена и в раствор переходят ионы кальция, фосфаты и силикаты из состава минеральных компонентов образцов. По данным химического анализа и РФА, β -CaSiO₃ деградирует активнее Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. В период эксперимента все материалы теряют до 80% исходного количества желатина. Для композитов зафиксированы большие потери массы за счет как растворения органической составляющей, так и резорбции минеральных компонентов по сравнению с образцами из ГА или ВТ. При этом гранулы с пропорциями ГА/ВТ 60/40, 40/60 и 20/80 при выдержива-

нии в трис-буфере ведут себя схожим образом, демонстрируя близкие значения концентраций Ca²⁺, SiO₃²⁻ и PO₄³⁻.

Полученные экспериментальные данные указывают на возможность постепенной деградации гранул на основе ГА, ВТ и желатина с последующей заменой нативной костной тканью и, следовательно, перспективность их применения в качестве остеопластических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morsy R., Abuelkhair R., Elnimr T. A Facile Route to the Synthesis of Hydroxyapatite/Wollastonite Composite Powders by a Two-Step Coprecipitation Method // *Silicon*. 2015. V. 9. P. 637–641. <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9339-y>
2. Baştan F.E., Karaarslan O., Üstel F. Production and Characterization of Wollastonite Particles Reinforced Hydroxyapatite Composite Granules for Biomedical Applications // *DEU FMD*. 2021. V. 23(67). P. 1–9. <https://doi.org/10.21205/deufmd.2021236701>
3. Padmanabhann S.K., Gervaso F., Carozzo M., Scalera F., Sannino A., Licciulli A. Wollastonite/Hydroxyapatite Scaffolds with Improved Mechanical, Bioactive and Biodegradable Properties for Bone Tissue Engineering // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.073>
4. Buriti J. da S., Barreto M.E.V., Santos K.O., Fook M.V.L. Thermal, Morphological, Spectroscopic and Biological Study of Chitosan, Hydroxyapatite and Wollastonite Biocomposites // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 134. P. 1521–1530. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7498-y>
5. Yu H., Ning C., Lin K., Chen L. Preparation and Characterization of PLLA/CaSiO₃/Apatite Composite Films // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2012. V. 9. P. 133–142. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02606.x>
6. Encinas-Romero M.A., Aguayo-Salinas S., Castillo S.J., Castillon-Barraza F.F., Castano V.M. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite Com-

- posite Powders by Sol–Gel Processing // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2008. V. 5. P. 401–411.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02212.x>
7. Lin K., Zhang M., Zhai W., Qu H., Chang J. Fabrication and Characterization of Hydroxyapatite/Wollastonite Composite Bioceramics with Controllable Properties for Hard Tissue Repair // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 99–105.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04046.x>
 8. Encinas-Romero M.A., Aguayo-Salinas S., Valenzuela-Garcia J.L., Payan S.R., Castillon-Barraza F.F. Mechanical and Bioactive Behavior of Hydroxyapatite-Wollastonite Sintered Composites // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2010. V. 7. P. 164–177.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02377.x>
 9. Ryu H.S., Lee J.K., Kim H., Hong K.S. New Type of Bioactive Materials: Hydroxyapatite/ α -Wollastonite Composites // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20. P. 1154–1162.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0144>
 10. Chen Z., Zhai J., Wang D., Chen C. Bioactivity of Hydroxyapatite/Wollastonite Composite Films Deposited by Pulsed Laser // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 9. P. 10204–10209.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.013>
 11. Beheri H.H., Mohamed K.R., El-Bassouini G.T. Mechanical and Microstructure of Reinforced Hydroxyapatite/Calcium Silicate Nano-composites Materials // *Mater. Design.* 2013. V. 44. P. 461–468.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.020>
 12. Kokubo T., Takadama H. How Useful is SBF in Predicting in vivo Bone Bioactivity? // *Biomaterials.* 2006. V. 27. P. 2907–2915.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
 13. Shevchenko A.E., Solonenko A.P., Blesman A.I., Polonyankin D.A., Chikanova E.S. Synthesis and Physicochemical Investigation of Hydroxyapatite and Wollastonite Composite Granules // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1791. P. 012119.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1791/1/012119>
 14. Komlev V.S., Barinov S.M., Koplik E.V. A Method to Fabricate Porous Spherical Hydroxyapatite Granules Intended for Time-controlled Drug Release // *Biomaterials.* 2002. V. 23. P. 3449–3454.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00049-2)
 15. Hasan M.L., Padalhin A.R., Kim B., Lee B.-T. Preparation and Evaluation of BCP-CSD-Agarose Composite Microsphere for Bone Tissue Engineering // *J. Biomed. Mater. Res. B.* 2019. V. 9999B. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34318>
 16. РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты. 2005.
 17. Dorozhkin S.V. Dissolution Mechanism of Calcium Apatites in Acids: A Review of Literature // *World J. Methodol.* 2012. V. 26. № 2(1). P. 1–17.
<https://doi.org/10.5662/wjm.v2.i1.1>
 18. Niu L., Jiao K., Wang T., Zhang W., Camilleri J., Bergeron B.E., Feng H., Mao J., Chen J., Pashley D.H., Tay F.R. A Review of the Bioactivity of Hydraulic Calcium Silicate Cements // *J. Dent.* 2014. V. 42. № 5. P. 517–533.
<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.12.015>
 19. Ni S., Lin K., Chang J., Chou L. β -CaSiO₃/ β -Ca₃(PO₄)₂ Composite Materials for Hard Tissue Repair: In vitro Studies // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2008. V. 85, № 1. P. 72–82.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.31390>
 20. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // *РХЖ.* 2004. Т. 48. № 4. С. 52–64.
 21. Hossana M.J., Gafurb M.A., Kadirb M.R., Karima M.M. Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering // *IJET-IJENS.* 2014. V. 14. № 1. P. 24–32.

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ СИНТЕЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. И. Н. Фадейкина^{1, 2, *}, Е. В. Андреев¹, О. В. Криставчук¹,
В. И. Кукушкин³, А. Н. Нечаев^{1, 2}, П. Ю. Апель¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

²Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

³Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: i.fadeikina@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

В работе получены коллоидные растворы наночастиц серебра электроискровым методом при использовании трех разных модификаторов: карбонат-, цитрат-ионов и полиэтиленimina. Растворы показывают высокую устойчивость по данным спектроскопии оптического поглощения и абсолютной величине дзета-потенциала. Геометрические параметры наночастиц исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Проведена иммобилизация наночастиц на поверхность трековых мембран из полиэтилентерефалата. Поверхностные наноструктуры проанализированы методом растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. На полученных образцах обнаружен эффект гигантского комбинационного рассеяния света по отношению к тестовому соединению 4-аминотиофену. Рассчитаны относительные коэффициенты усиления комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: наночастицы серебра, трековые мембраны, гигантское комбинационное рассеяние, электроискровой метод

DOI: 10.31857/S0002337X23030053, EDN: YQSYDQ

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) металлов находят свое применение в промышленности (катализ и фотокатализ, энергетика, электроника), в медицине (иммунохроматографические виды анализа, направленный транспорт лекарственных препаратов), в фотонике, при создании сенсоров и оптических устройств (спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света) [1–5]. Благодаря своим особым свойствам НЧ серебра обеспечивают недоступные ранее функции при разработке новых технологий и материалов. Разнообразие способов получения [6], возможность регулировать физико-химические параметры, оптические свойства [7], варианты поверхностной модификации [8–10] обуславливают их широкое использование в различных областях науки [11]. НЧ серебра наряду с другими металлами, проявляющими эффект плазмонного резонанса, представляют интерес для создания новых композиционных материалов с уни-

кальными оптическими свойствами и возможностью использовать явление поверхностного плазмонного резонанса для получения аналитического сигнала в сенсорных устройствах, применяемых в аналитической химии и биомедицине.

Особые оптические свойства серебряных НЧ обусловлены их строением и размером, сопоставимым с длиной волны света. Однако это порождает и определенные недостатки, такие как быстрое окисление поверхности, агрегация и дестабилизация. Один из вариантов решения проблемы – использование различных защитных оболочек и стабилизаторов.

Вопросы стабилизации коллоидных растворов серебра обсуждаются в большинстве работ, посвященных получению НЧ серебра. Устойчивость НЧ зависит от многих факторов, в частности, природы стабилизатора; состава, pH и ионной силы среды [12]; метода и условий синтеза [13]. Стабилизаторы помогают предотвратить агре-

гацию НЧ несколькими механизмами. Возможна электростатическая стабилизация, при которой на НЧ создается значительный поверхностный заряд, который препятствует притяжению частиц и их дальнейшему слипанию (например, цитрат- [12], карбонат-ионы [14]). Другой вариант — использование полимерной оболочки, которая за счет стерического отталкивания будет затруднять агрегацию частиц (например, поливинилпирролидон [12]). Также возможна реализация совместного механизма стабилизации — электростерического, например, с помощью разветвленного полиэтиленimina [12].

Известные на настоящий момент методы синтеза НЧ серебра чрезвычайно разнообразны: восстановление солей серебра в водных и неводных растворах [6], в двухфазных системах и мицеллах; диспергирование металлического серебра лазерной абляцией, импульсным высокочастотным разрядом; использование микроорганизмов [15, 16] и др. Электроискровой метод синтеза относительно прост и позволяет получать устойчивые водные коллоидные растворы НЧ серебра в больших объемах. Источником НЧ являются серебряные электроды, погруженные в воду или водный раствор, между которыми проходит электрический разряд [17, 18].

Состав реакционной среды для электроискрового метода является важнейшим фактором, определяющим стабильность получаемого коллоидного раствора НЧ. В ряде работ [17–19] в качестве реакционной среды используют дистиллированную воду, полученные при этом коллоидные растворы оказались довольно устойчивыми, срок их хранения достигал нескольких месяцев при отсутствии существенных изменений концентрации НЧ, их размеров и дзета-потенциала.

Стабильность НЧ объясняется возникновением двойного электрического слоя (ДЭС) и балансом между ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и силами отталкивания между одноименно заряженными ионными сферами [20]. Вопрос о строении мицелл НЧ серебра, в т. ч. состава ДЭС, является крайне важным для понимания причин устойчивости коллоидных растворов НЧ. В работе [21] предложена модель мицеллы с металлическим кристаллическим ядром, окруженным потенциалопределяющей оболочкой карбонат-ионов, образовавшихся из растворенного углекислого газа, концентрации которого оказалось достаточно для образовавшегося количества НЧ [21, 22]. Тем не менее, остается много неясностей в вопросах о ионном составе коллоидного раствора НЧ серебра, полученного электроискровым методом, о структуре ДЭС, о составе реакционной среды. В литературе такие вопросы поднимаются довольно редко. Понимание процесса синтеза и стабилизации позволит управлять устойчивостью НЧ, в т. ч. с целью их иммобилизации на поверхности, и влиять на их характеристики.

Иммобилизация НЧ серебра на подложках, которые могут выполнять одну или несколько функций, является перспективным приемом по созданию наноструктурированных поверхностей с особыми оптическими свойствами. Например, композитные материалы на основе трековых мембран (ТМ) могут выполнять не только первоначальную функцию мембран — разделение, но и дополнительные функции — аналитическое детектирование, избирательную селективность к молекулам, содержащим аффинные к серебру группы, антибактериальность [19]. ТМ с НЧ металлов, обладающих поверхностным плазмонным резонансом, можно рассматривать как субстраты для проведения высокочувствительного анализа на основе явления гигантского комбинационного рассеяния света [23–27]. В работе [28] выявлены определенные недостатки процедуры нанесения НЧ из коллоидного раствора, полученного электроискровым методом, на поверхность полимерной мембраны. Поэтому представляется важным найти пути как повышения скорости осаждения НЧ на поверхность, так и получения более высоких степеней ее заполнения. Увеличение концентрации коллоидного раствора НЧ серебра могло бы интенсифицировать процесс их иммобилизации, а использование положительно заряженных НЧ позволит упростить процедуру модификации поверхности мембраны.

Целью данной работы являлось получение коллоидных растворов НЧ серебра электроискровым методом с использованием разных модификаторов, их исследование и иммобилизация на ТМ для создания композитных ТМ, отвечающих условиям возникновения эффекта ГКР при взаимодействии со светом. В качестве модификаторов, обеспечивающих отрицательный заряд НЧ, использовали карбонат- и цитрат-ионы, обладающие хорошим средством к серебру. В качестве модификатора, придающего положительный заряд НЧ, использовали полиэлектролит — разветвленный полиэтиленimin (ПЭИ) с высокой молекулярной массой. Особенностью этого модификатора является большое количество аминогрупп, способных связаться с серебром и обеспечить высокий заряд поверхности. Целенаправленный контроль состава примесей в исходной деионизированной воде и иммобилизация методом фильтрации позволят регулировать степень заполнения НЧ поверхности ТМ, что повысит интенсивность взаимодействия наноструктурированного слоя со светом и, как результат, увеличит коэффициент усиления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали следующие реагенты в качестве добавок, вводимых при синтезе коллоидных растворов НЧ серебра: карбонат калия (K_2CO_3 , >99%, Sigma-Aldrich), цитрат на-

трия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, 98%, PanReac), (“х. ч.”), ПЭИ разветвленный ($M_r = 60000$, 50%-ный водный раствор, Acros). Растворы готовились с использованием деионизированной (ДИ) воды с удельной проводимостью 4.0 ± 2.0 мкСм/см при 22°C (Milli-Q, Millipore). Коллоидный раствор НЧ серебра без введения добавок получали с использованием деминерализованной воды (ДМ) с удельной проводимостью 13.8 ± 0.1 мкСм/см при 22°C .

Трековые мембраны. Использовали ТМ из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Толщина мембраны составляла 19 мкм, плотность пор — 2.7×10^8 см $^{-2}$, номинальный диаметр пор — 0.3 мкм. ТМ изготовлены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований. Технология изготовления описана в [29]. Электроповерхностные свойства ПЭТФ ТМ хорошо известны: благодаря карбоксильным группам на поверхности мембраны приобретают отрицательный электрический заряд в щелочных и нейтральных средах [19].

Синтез коллоидного раствора НЧ серебра. Коллоидный раствор серебра получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в воду или водный раствор модификаторов. Принцип действия установки для генерации разрядов в жидкой среде описан в [18], исследование НЧ, получаемых в иммобилизованном состоянии и в растворе, описано в работах [19, 28]. Установка электроискрового синтеза позволяет получить до 5 л коллоидного серебра за 10 мин. Скорость потока воды, подаваемой с помощью насоса, составляла 0.5 л/мин, расстояние между электродами — 100 мкм. Износ электродов при этом был незначительный.

На основе анализа литературных данных в качестве модификаторов были выбраны частицы, наиболее часто упоминаемые и обеспечивающие стабильный отрицательный заряд — цитрат- и карбонат-ионы. ПЭИ был выбран исходя из предположения, что получаемые НЧ будут иметь положительный заряд, а сформированная полимерная оболочка будет защищать от окисления. Благодаря наличию функциональных азотсодержащих групп и положительному поверхностному заряду ПЭИ может способствовать закреплению НЧ серебра на поверхности мембраны без ее предварительной модификации. Концентрация растворов цитрата натрия и ПЭИ составляла 0.1 г/л, карбоната калия — 0.05 г/л.

Иммобилизация НЧ на поверхность ТМ. Поверхность ТМ предварительно промывали этанолом и ДИ-водой, а затем модифицировали 0.1%-ным раствором ПЭИ в течение 2 ч при постоянном качании с частотой ~ 80 мин $^{-1}$ на шейкере (Promax 1020, Heidolph). Далее мембрану отмывали 5 мин ДИ-водой при перемешивании с той же частотой на шейкере. Иммобилизацию осуществляли в динамиче-

ском режиме, помещая образец ТМ с эффективным диаметром 45 мм и площадью 12.56 см 2 в ячейку с рабочим объемом 50 мл (Amicon stirred cell, Merck Millipore) и фильтровали 50 мл коллоидного раствора НЧ серебра при перепаде давления ~ 40 кПа.

Методы исследования. Контроль осаждения НЧ серебра на ТМ проводили спектрофотометрически, используя двухлучевой спектрофотометр (Evolution 600, Thermo Scientific). Снимали спектры коллоидных растворов после фильтрации относительно ДИ-воды. Измерения проводили при комнатной температуре, длине оптического пути 1 см, ширине щели 2 нм. Дзета-потенциал НЧ серебра *in situ* измеряли методом лазерного доплеровского микроэлектрофореза (Zetasizer Nano ZSP, Malvern). Для измерения использовали U-образную кювету со встроенными золотыми электродами. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) осуществляли на микроскопе HITACHI SU 8020 с холодным полевым катодом. Для улучшения разрешения и контраста изображений на образцы напыляли слой платино-палладиевого сплава толщиной 5 нм. Геометрические параметры (диаметр, форму) НЧ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Talos F200i S/TEM. В качестве несущей подложки использовали стандартные сетки для ПЭМ с тонкой пленкой аморфного углерода (SPI supplies). Для осаждения наночастиц сетку погружали в раствор, доставали и высушивали. При помощи программы JMicroVision 1.3.4 на основе микрофотографий были рассчитаны размеры НЧ, которые были рассортированы по n фракциям. Среднеквадратичный разброс S диаметров частиц по микрофотографиям, полученным с помощью ПЭМ, вычисляли по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=0}^n p_i (d_{\text{cp}} - d_i)^2}{100}, \quad (1)$$

где p_i — процент частиц с диаметром d_i .

Спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния света проводили на спектрометре R-532 (EnSpectr). Длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм. В качестве тестового вещества использовали 4-аминотиофенол (4-АТФ) в концентрации 10^{-5} г/мл (раствор в этаноле). Для проведения анализа на исследуемый образец мембраны диаметром 6 мм наносили каплю объемом 2 мкл, высушивали и проводили измерение. Относительный коэффициент усиления (КУ) рассчитывали по отношению между интенсивностями рамановских линий 4-АТФ на коммерческих подложках EnSpectr SERS 532 (с известным коэффициентом усиления 7×10^6) и на полученных в результате иммобилизации серебра мембранах. Спектры в обоих случаях записывали в одинаковых условиях.

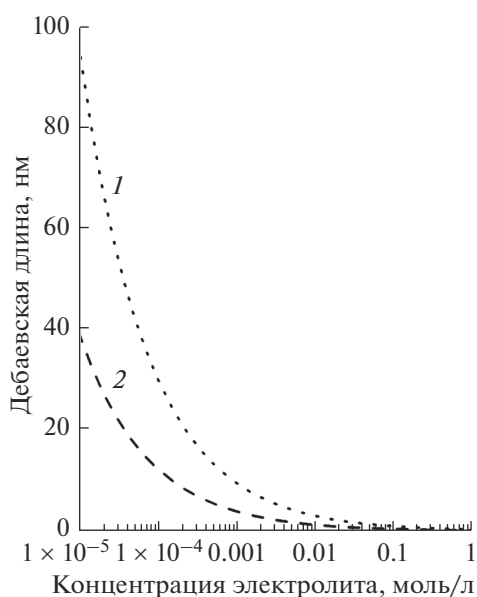


Рис. 1. Зависимости дебаевской длины от концентрации электролита для электролитов 1-1 (1), 1-3 (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез коллоидных растворов НЧ серебра электроискровым методом. Ионный состав реакционной среды, в которой происходит электроискровой синтез, должен удовлетворять двум условиям: формирование стабилизирующего двойного электрического слоя вокруг наночастиц и протекание искрового электрического разряда между электродами.

Концентрация электролита должна быть, с одной стороны, достаточно высокой, чтобы обеспечить наночастицы шубой из адсорбированных ионов, и, с другой стороны, достаточно низкой, чтобы ДЭС не стал слишком тонким [30]. Одним из параметров, позволяющих оценить толщину ДЭС, является дебаевская длина (k^{-1}), характеризующая диффузный слой противоионов. Эта величина является функцией концентрации n_0 и валентности z ионов электролита [31]:

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{(n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2) e^2 n_0}}, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, z_1 и z_2 — валентность ионов, n_1 и n_2 — количество ионов в молекуле с зарядами z_1 и z_2 соответственно, e — заряд электрона, n_0 — концентрация электролита.

На рис. 1 представлены зависимости дебаевской длины от концентрации электролита для электролитов 1-1 и 1-3, рассчитанные по формуле (2) (при $T = 295$ К). Видно, что дебаевская длина резко увеличивается при понижении концентрации

электролита. В работе [30] рассчитано, что при концентрации 0.01 моль/л потенциальный барьер на границе двух близкорасположенных серебряных мицелл с диаметром 30 нм незначителен ($0 < U_{\max} < 10 k_B T$). Эта ситуация описывается авторами как метастабильное состояние коллоидного раствора — состояние, при котором в растворе наряду с индивидуальными НЧ присутствуют агломераты малой кратности. Растворы НЧ в метастабильном состоянии более интенсивно взаимодействуют со светом, что приводит к увеличению эффекта ГКР света. Одновременно с этим существенно сокращается время жизни коллоидного раствора. При понижении концентрации электролита до 0.005 моль/л потенциальный барьер вырастает многократно ($60 < U_{\max} < 70 k_B T$), НЧ находятся преимущественно в индивидуальном состоянии. Более низкие концентрации в работе не изучены.

Отталкиваясь от приведенных выше значений и учитывая особенности электроискрового синтеза (необходимость поддержания искрового электрического разряда), были выбраны следующие концентрации используемых электролитов. Для раствора карбоната калия и цитрата натрия использовали концентрации 3.6×10^{-4} моль/л (0.05 г/л) и 3.9×10^{-4} моль/л (0.1 г/л) соответственно. Рассчитанные дебаевские длины составили ~11 и ~6 нм соответственно. Предполагаем, что НЧ в цитратной оболочке будут эффективнее в получении сигнала ГКР света. Уменьшение толщины ДЭС может повлиять на плотность укладки НЧ серебра на поверхности мембраны после иммобилизации [32].

В случае ПЭИ обоснование концентрации раствора можно сделать, отталкиваясь от его проводимости. Судя по рН, предполагаем, что эта проводимость обусловлена в основном ОН-ионами. Используя электропроводность раствора ПЭИ, учитывая электропроводность ДИ-воды и предельную эквивалентную электропроводность ОН-ионов (1.99×10^{-2} См м²/моль [33]), находим, что их концентрация в растворе должна быть 2.5×10^{-4} моль/л.

Таким образом, во всех трех модификаторах молярная концентрация электролитов сопоставима и имеет порядок 10^{-4} моль/л. В табл. 1 представлены значения рН и удельной проводимости (при температуре 22°C растворов модификаторов, а также синтезированных коллоидных растворов НЧ).

Синтез НЧ в ДИ-воде оказался невозможным. В ДИ-воде, по сравнению с ДМ-водой, недостаточно ионов, способных образовать стабильную заряженную оболочку НЧ. После получения НЧ серебра в растворах наблюдали рост удельной электрической проводимости для большинства образцов, что можно объяснить электрохимическими реакциями, протекающими при искровом разряде, насыщающими раствор ионами. Наибольший рост электропроводности обнаружили для растворов НЧ, полученных с использованием

Таблица 1. Характеристики растворов модификаторов и синтезированных коллоидных растворов НЧ

Среда/модификатор	рН раствора модификатора	Удельная электропроводность раствора модификатора, мкСм/см	рН коллоидного раствора НЧ	Удельная электропроводность коллоидного раствора НЧ, мкСм/см
ДИ-вода/–	6.8 ± 0.3	4.0 ± 2.0	–	–
ДМ-вода/–	6.9 ± 0.1	13.8 ± 0.1	7.9 ± 0.1	19.5 ± 0.1
ДИ-вода/ K_2CO_3	9.3 ± 0.1	19.9 ± 0.1	8.1 ± 0.1	151.9 ± 0.9
ДИ-вода/ $Na_3C_6H_5O_7$	6.5 ± 0.1	27.0 ± 0.2	7.8 ± 0.4	45.1 ± 0.3
ДИ-вода/ПЭИ	9.9 ± 0.1	54.7 ± 0.3	7.9 ± 0.1	24.1 ± 0.1

карбоната калия. Данный факт может быть связан с высокой растворимостью углекислого газа в растворах, содержащих карбонат-ионы [34]. Одновременно с ростом электропроводности произошло существенное снижение рН. Следовательно, наблюдаемые изменения могут быть объяснены отчасти ростом концентраций бикарбонат-ионов и ионов H_3O^+ .

В системе ДИ-вода/ПЭИ рН и удельная электрическая проводимость уменьшаются, что можно объяснить механизмом формирования ионной оболочки вокруг НЧ. Уменьшение концентрации OH^- -ионов по сравнению с исходным раствором связано с их включением в состав ДЭС. Подвижность OH^- -ионов намного выше подвижности ПЭИ, поэтому они быстрее адсорбируются на металлическом ядре за счет нескомпенсированного положительного заряда поверхности. Следующим закрепляется ПЭИ, формируя потенциалопределяющий слой. Также возможна реализация механизма донорно-акцепторного взаимодействия амино-групп ПЭИ и серебра напрямую.

Исследование стабильности НЧ серебра. Стабильность НЧ серебра исследовали двумя методами: с помощью спектроскопии оптического поглощения и путем измерения дзета-потенциала. В спектрах поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях оптического диапазона наибольший интерес представляет пик вблизи 400 нм, соответствующий характеристической полосе поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Интенсивность этого пика позволяет оценить относительное количество частиц в растворе, а положение максимума говорит об их размере. Асимметрия и появление дополнительных пиков свидетельствуют о присутствии агрегатов в значительном количестве. Гипсохромный сдвиг максимума полосы ППР означает уменьшение размеров НЧ, батохромный – увеличение. Из вышесказанного следует, что по спектрам оптического поглощения можно охарактеризовать получаемые растворы, а также оценить, какое влияние оказывают на них различные модификаторы. Еще одной характеристикой, позволяющей оценить стабилизирующее действие

модификаторов, является дзета-потенциал. Его абсолютная величина характеризует стабильность НЧ. Коллоидные растворы с ζ -потенциалом, находящимся в диапазоне ± 0 –10 мВ, классифицируются как крайне нестабильные, ± 10 –20 мВ – относительно стабильные, ± 20 –30 мВ – умеренно стабильные, $> |\pm 30|$ мВ – высокостабильные [20, 35].

На рис. 2 представлены спектры поглощения полученных коллоидных растворов НЧ серебра, синтезированных в разных средах. Согласно рис. 2, интенсивность полосы ППР НЧ серебра, полученных с использованием модификаторов, превосходит поглощение НЧ, синтезированных из ДМ-воды. Уширение и наличие плеча для спектров НЧ с модификаторами указывает на большую полидисперсность и агрегацию коллоидных растворов НЧ серебра по сравнению с образцом без добавок.

Для исследования стабильности растворов во времени получали спектры поглощения спустя месяц их хранения без доступа света (рис. 3). Обнаружено, что модификаторы придают НЧ большую устойчивость по сравнению с НЧ, полученными с использованием ДМ-воды. В спектрах (а) и (в) наблюдается снижение интенсивности полосы ППР, что свидетельствует об уменьшении концентрации НЧ серебра со временем. С НЧ могли произойти два процесса – растворение и/или седиментация. Отсутствие плеча или пика в длинноволновой области говорит об отсутствии большого количества агрегатов. В спектрах (б) и (г) значительных изменений не наблюдается. Наилучшей стабильностью обладает раствор, полученный с использованием карбоната калия, соответствующие спектры практически идентичны. В спектре (г) наблюдается батохромное смещение полосы ППР. Данный факт может быть связан с увеличением диаметров частиц (например, за счет продолжающегося восстановления серебра на поверхности металла).

Измеренные средние значения дзета-потенциала (табл. 2) для НЧ, полученных с использованием растворов модификаторов, лежат в диапазоне ± 42 –47 мВ, что позволяет отнести их к высоко-

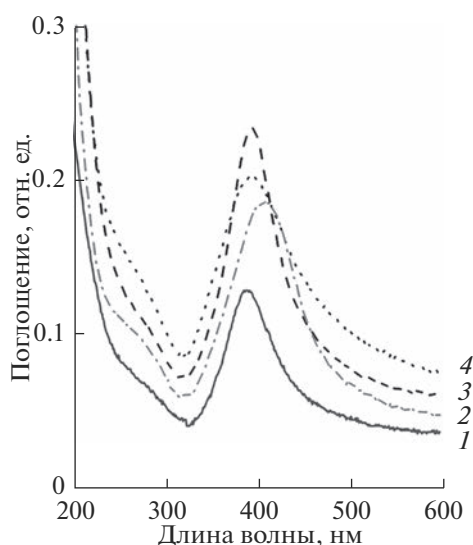


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ серебра, полученных в разных реакционных средах: 1 – ДМ-вода, 2 – раствор K_2CO_3 , 3 – раствор ПЭИ, 4 – раствор $Na_3C_6H_5O_7$ (спектры измерены сразу после синтеза).

стабильным согласно классификации в работах [20, 35].

Значения дзета-потенциала для наночастиц, полученных в ДМ-воде, примерно в 2 раза ниже, что говорит об их меньшей устойчивости. При использовании ПЭИ в качестве модифицирующей добавки поверхность НЧ приобретает характерный положительный заряд, что может ускорить процесс их иммобилизации на ТМ.

ПЭМ. Для определения формы и диаметров полученных наночастиц использовали ПЭМ (рис. 4). По микрофотографиям можно сделать вывод, что НЧ, полученные в ДМ-воде (рис. 4а) и растворе карбоната калия (рис. 4б), обладают высокой полидисперсностью и частично агрегированы. В первом случае средний диаметр составил 43 нм со среднеквадратичным разбросом 11 нм, во втором – 35 и 5 нм соответственно. Наночастицы, полученные в растворе цитрата натрия (рис. 4в), имеют узкое распределение по диаметрам и в меньшей степени агрегированы, обладают сферической формой, средний диаметр составил 23 нм со среднеквадратичным разбросом 2 нм. Микрофотографии частиц, полученных в растворе ПЭИ (рис. 4г), принципиально отличаются от остальных. Большая часть НЧ находится в виде цепочечных агрегатов, что может быть объяснено применением полимера со значительной молекулярной массой. Более контрастные области соответствуют кристаллическому серебру, менее контрастные, вероятно, относятся к ПЭИ. Определение среднего диаметра не представляется возможным, т.к. границы НЧ достоверно не различимы.

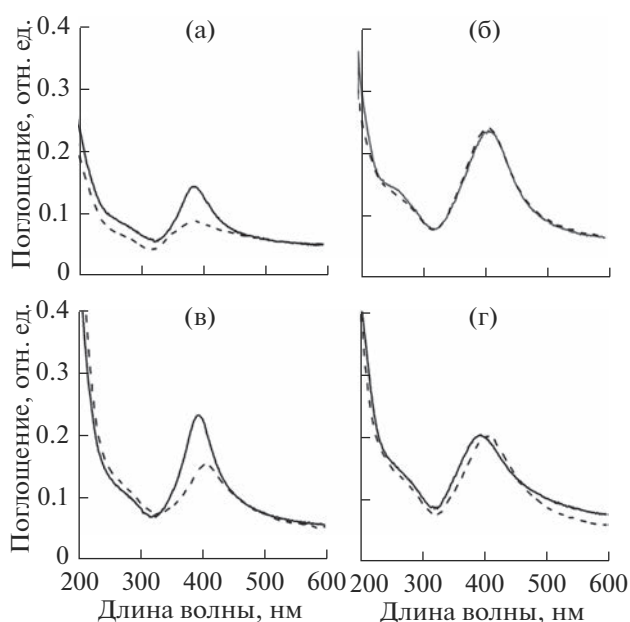


Рис. 3. Спектры поглощения коллоидных растворов НЧ серебра, полученных в разных средах: а – ДМ-вода, б – раствор K_2CO_3 , в – раствор ПЭИ, г – раствор $Na_3C_6H_5O_7$ (сплошная линия – спектр получен в день синтеза, прерывистая линия – спектр получен спустя 1 мес. хранения).

тографии частиц, полученных в растворе ПЭИ (рис. 4г), принципиально отличаются от остальных. Большая часть НЧ находится в виде цепочечных агрегатов, что может быть объяснено применением полимера со значительной молекулярной массой. Более контрастные области соответствуют кристаллическому серебру, менее контрастные, вероятно, относятся к ПЭИ. Определение среднего диаметра не представляется возможным, т.к. границы НЧ достоверно не различимы.

Иммобилизация НЧ серебра на поверхность ТМ

Иммобилизация отрицательно заряженных НЧ. В предыдущей статье [28] для иммобилизации применяли метод выдерживания ТМ, модифицированных с помощью ПЭИ, в коллоидных растворах НЧ серебра, что требовало от 12 до 48 ч для полного осаждения НЧ из раствора. При этом могла наблюдаться дестабилизация раствора, а

Таблица 2. Средние значения дзета-потенциала полученных НЧ серебра

Среда/модификатор	Обозначение НЧ	ζ -потенциал НЧ, мВ
ДМ-вода/–	Ag-ДМ	-24 ± 7
ДИ-вода/ K_2CO_3	Ag- K_2CO_3	-47 ± 14
ДИ-вода/ $Na_3C_6H_5O_7$	Ag- $Na_3C_6H_5O_7$	-42 ± 6
ДИ-вода/ПЭИ	Ag-ПЭИ	$+44 \pm 3$

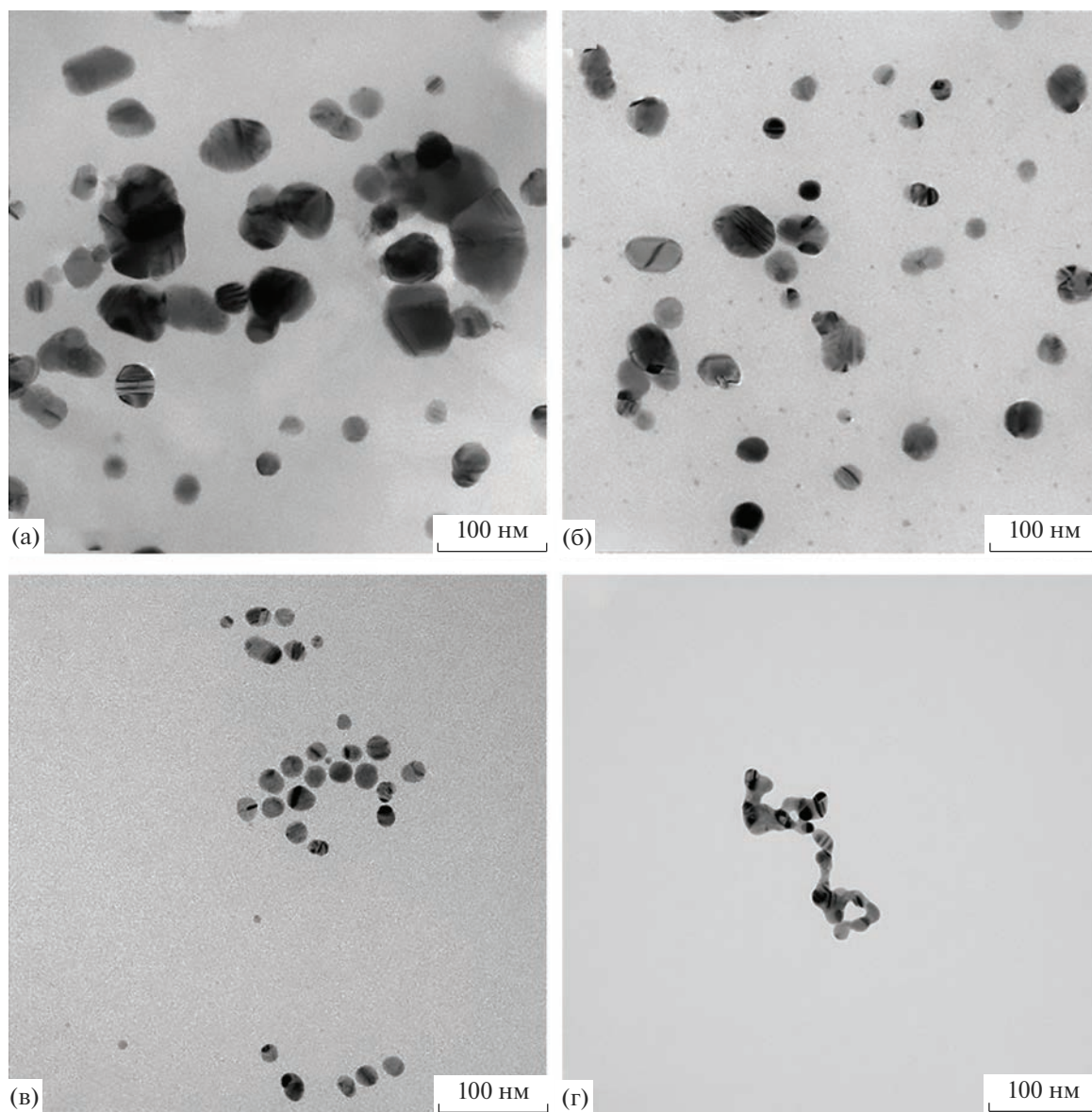


Рис. 4. ПЭМ-снимки НЧ серебра: Ag-ДМ (а), Ag- K_2CO_3 (б), Ag- $Na_3C_6H_5O_7$ (в), Ag-ПЭИ (г).

также сложно было контролировать степень и равномерность заполнения поверхности мембран. В данной работе для иммобилизации использовали фильтрацию коллоидного раствора НЧ серебра через мембрану, модифицированную ПЭИ. Известно, что скорость протекания суспензии через мембрану с диаметром пор, существенно превышающим размер НЧ, влияет на эффективность их удерживания [36]. Базируясь на простой модели процесса и на экспериментальных данных, для осаждения частиц на мембранах с диаметром пор 0.3 мкм мы выбрали перепад давления ~ 0.4 кПа [19]. Это обеспечивало достаточную эффективность сбора частиц на мембране и приемлемую скорость процедуры. Общая схема процесса мо-

дификации поверхности мембраны и иммобилизации НЧ представлена на рис. 5.

Для электростатической иммобилизации отрицательно заряженных НЧ серебра на отрицательно заряженную поверхность мембраны необходима ее предварительная модификация с помощью ПЭИ, обеспечивающая изменение знака заряда [28]. Также в механизм удерживания НЧ поверхностью возможен вклад донорно-акцепторного взаимодействия за счет аминогрупп ПЭИ.

Полученные наноструктурированные слои на композитных ТМ исследовали методами РЭМ и спектроскопии ГКР света. На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности исходной ТМ (рис. 6а), а также поверхности с иммобилизованны-

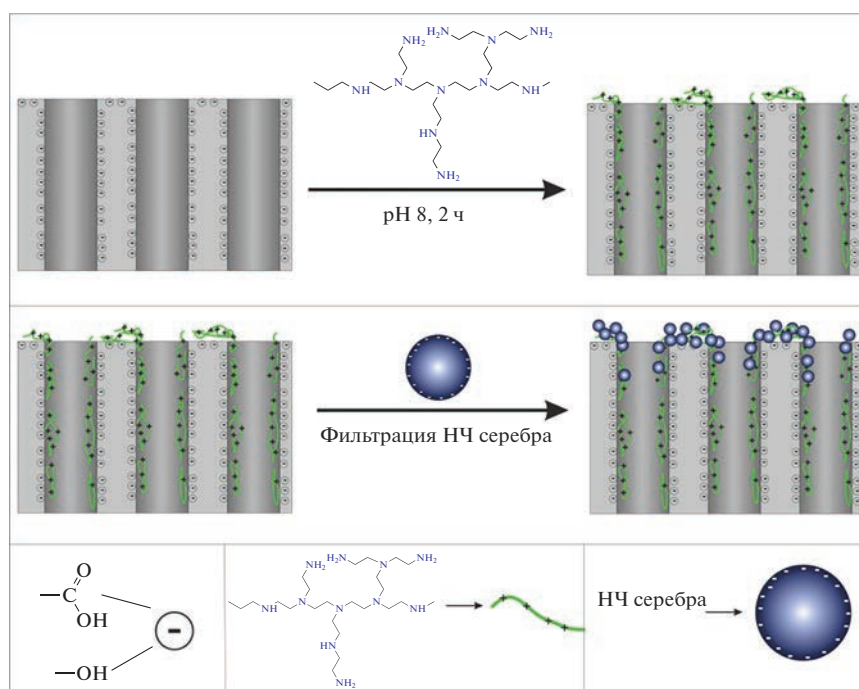


Рис. 5. Схема иммобилизации отрицательно заряженных НЧ серебра на поверхность ТМ, модифицированной ПЭИ.

ми НЧ серебра, полученными в ДМ-воде (рис. 6б), растворах карбоната калия (рис. 6в) и цитрата натрия (рис. 6г).

НЧ серебра, полученные с использованием карбонат- и цитрат-ионов, образуют сплошной слой на поверхности ТМ. НЧ серебра, полученные в ДМ-воде, образуют островковое покрытие. По приблизительным оценкам, диаметр НЧ составляет в среднем 20 нм с вкраплением частиц, достигающих 50 нм. Точно определить размеры НЧ затруднительно из-за плотного слоя. Эти значения сопоставимы с результатам, полученными с помощью ПЭМ.

НЧ серебра, содержащиеся во всех рассмотренных образцах, полностью сорбировались на ТМ из фильтруемого объема раствора. Степень заполнения поверхности возрастает в ряду ТМ–Ag–ДМ, ТМ–Ag– K_2CO_3 , ТМ–Ag– $Na_3C_6H_5O_7$. На оптических спектрах интенсивности полосы ППР для коллоидных растворов НЧ с карбонат-ионами и цитрат-ионами сопоставимы, а для раствора на основе ДМ-воды значительно ниже (в ~ 2 раза). То, что интенсивность поглощения коррелирует с концентрацией наночастиц, объясняет наименьшее количество НЧ Ag, синтезированных в ДМ-воде, на поверхности ТМ. Для образцов с карбонат-ионами и цитрат-ионами заполнение поверхности более 100% (идет образование нескольких слоев). Причем в последнем случае НЧ на поверхности больше (отсутствуют пробелы и не видна поверхность ТМ). Меньшая толщина ДЭС в растворах с модификаторами упрощает доступ мицеллы к по-

верхности мембраны, на которой уже находятся НЧ серебра.

Иммобилизация положительно заряженных НЧ. С целью уменьшения количества этапов иммобилизации исследовали возможность синтеза положительно заряженных НЧ. Для этого в качестве реакционной среды использовали раствор ПЭИ. Полученные таким методом частицы имеют средний дзета-потенциал, равный +44 мВ, что обуславливает возможность их электростатического притяжения к поверхности отрицательно заряженной мембраны. На рис. 7 показана схема процесса иммобилизации.

Для иммобилизации положительно заряженных НЧ фильтровали через немодифицированную ТМ. По спектрам оптического поглощения наблюдали меньшую степень адсорбции из коллоидного раствора по сравнению с отрицательно заряженными частицами. Полученные композиционные мембраны были исследованы с помощью РЭМ (рис. 8).

Судя по микрофотографиям, поверхность мембраны покрыта в гораздо меньшей степени, чем ТМ с отрицательно заряженными наночастицами (см. выше). На поверхности встречаются как индивидуальные сферические НЧ, так и цепочечные агломераты, образовавшие ветвистую структуру. Такую низкую степень адсорбции можно объяснить тем, что количество глобул разветвленного ПЭИ в растворе больше количества НЧ серебра и

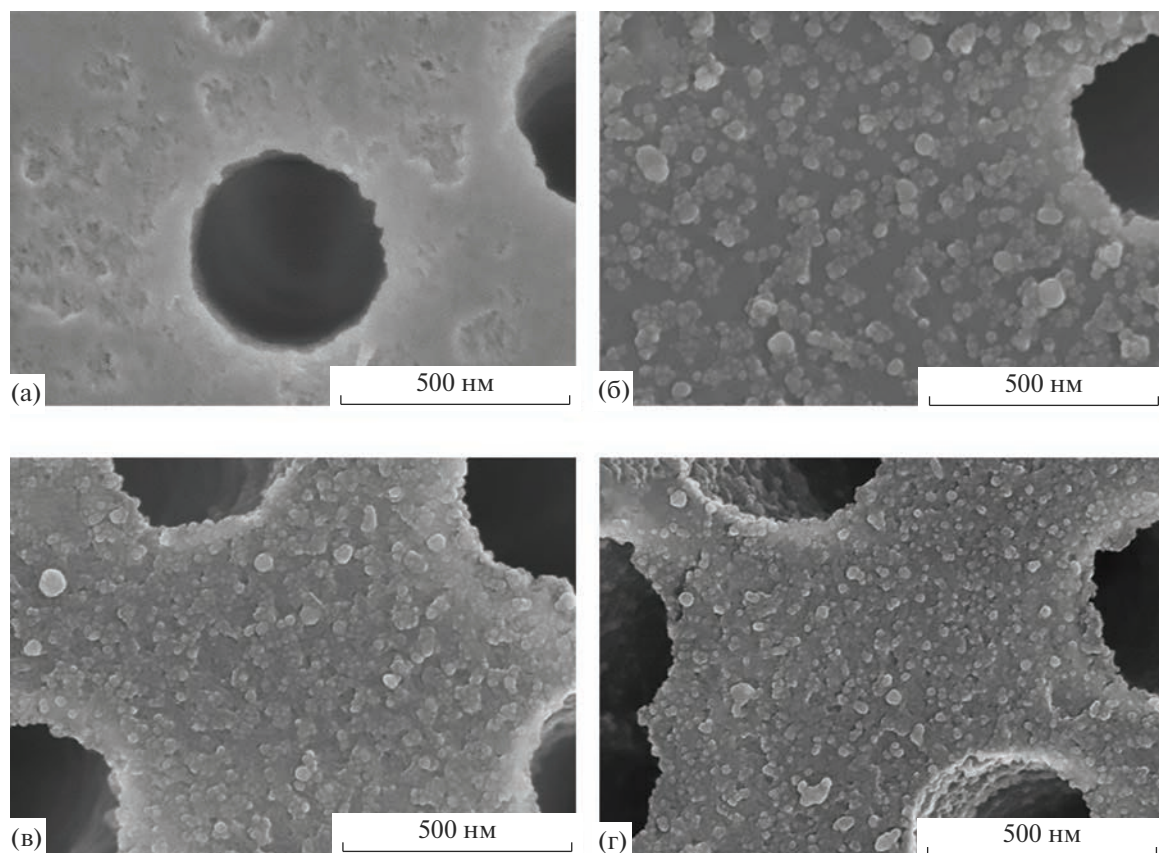


Рис. 6. РЭМ-снимки поверхности ТМ: исходная ТМ (а), ТМ–Ag–ДМ (б), ТМ–Ag–K₂CO₃ (в), ТМ–Ag–Na₃C₆H₅O₇ (г).

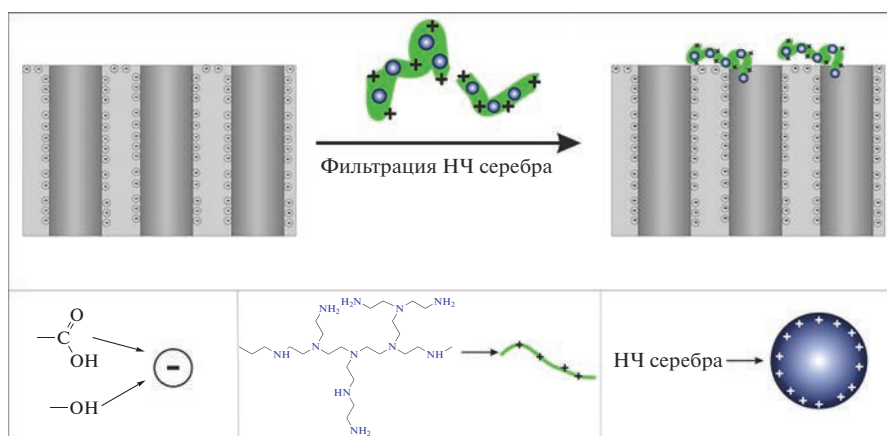


Рис. 7. Схема иммобилизации положительно заряженных НЧ серебра на поверхность ТМ.

они могут конкурировать с серебром за адсорбцию на поверхности мембраны.

Полученные наноструктуры серебра на поверхности ТМ были проанализированы методом спектроскопии КР света на наличие эффекта ГКР света по отношению к тестовому соединению 4-АТФ (рис. 9). На мембранах с частицами, модифицированными с помощью ПЭИ, эффекта ГКР света

не наблюдали, что можно объяснить тем, что удаленное расположение НЧ на этих образцах не соответствует условиям возникновения эффекта ГКР света. Также возможен эффект экранирования молекул 4-АТФ толстым слоем ПЭИ от поверхности НЧ серебра.

На полученных спектрах ГКР света наблюдается исчезновение полос, соответствующих коле-

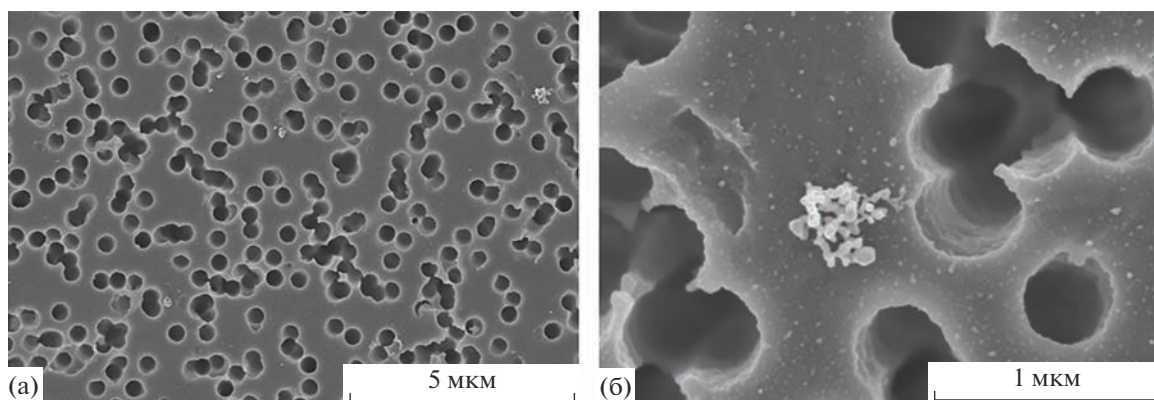


Рис. 8. РЭМ-снимки поверхности ТМ с иммобилизованными НЧ серебра, синтезированными в растворе ПЭИ.

баниям связей в ПЭТФ, и появление новых полос, характерных для тестового вещества. Эффект исчезновения КР-полос ПЭТФ скорее всего вызван сжатием электромагнитного поля в сформированной поверхностной плазмон-поляритонной волне, возникающей на границе раздела металлические наночастицы/воздух. Для расчета КУ была выбрана полоса при 1430 см^{-1} в связи с тем, что она не перекрывается с полосами полимера. Относительная интенсивность этой полосы возрастает последовательно в ряду ТМ–Ag–ДМ,

ТМ–Ag– K_2CO_3 , ТМ–Ag– $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, что коррелирует со степенью заполнения поверхности по данным РЭМ.

Более плотное заполнение поверхности мембраны НЧ обеспечивает высокий КУ. По полученным данным рассчитаны относительные КУ, равные 3×10^5 , 5×10^5 , 2×10^6 для ТМ–Ag–ДМ, ТМ–Ag– K_2CO_3 , ТМ–Ag– $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены коллоидные растворы НЧ серебра электроискровым методом с использованием различных модификаторов. Все используемые модификаторы улучшили стабильность раствора по сравнению с НЧ, полученными в ДМ-воде. Эффективность стабилизирующих добавок для выбранных концентраций возрастает в ряду: ПЭИ, цитрат-, карбонат-ионы, что было подтверждено данными спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, а также измерением дзета-потенциала. Обнаружена корреляция между значениями дзета-потенциала и среднего диаметра НЧ, полученного с помощью ПЭМ: при возрастании абсолютного значения потенциала диаметр уменьшается.

Для иммобилизации полученных НЧ серебра на ТМ использовали два подхода, основанных на электростатическом притяжении. В первом из них применяли отрицательно заряженные частицы и модифицированную полиэлектролитом мембрану, а во втором — положительно заряженные наночастицы и исходную мембрану. Обнаружено, что наночастицы с ПЭИ адсорбировались незначительно и не формировали наноструктурированный слой, отвечающий условиям возникновения эффекта ГКСР света.

Наивысшая степень заполнения поверхности НЧ и усиление комбинационного рассеяния света (по отношению к 4-АТФ) обеспечиваются цитратной оболочкой. Относительные КУ для ТМ с

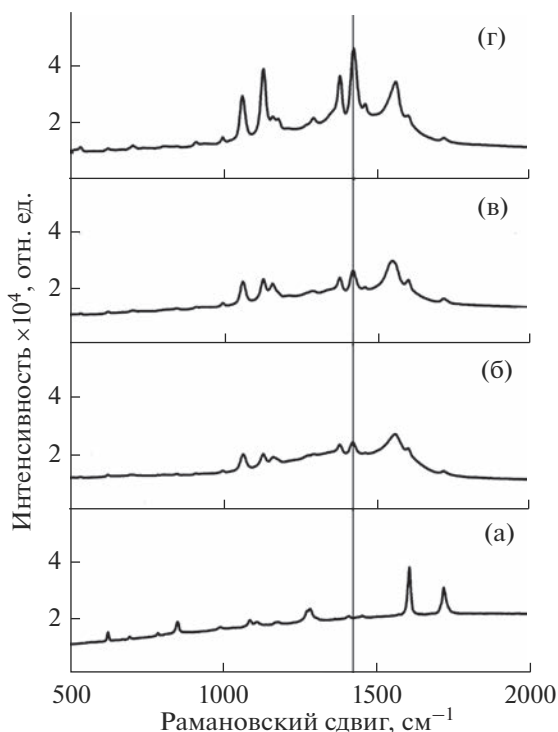


Рис. 9. Спектр КР света ПЭТФ ТМ (а) и спектры ГКСР света ТМ–Ag–ДМ (б), ТМ–Ag– K_2CO_3 (в), ТМ–Ag– $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (г).

иммобилизованными НЧ, синтезированными в ДМ-воде, растворах карбонат- и цитрат-ионов, равны 3×10^5 , 5×10^5 , 2×10^6 соответственно.

Таким образом, целенаправленный контроль состава примесей в исходной ДИ-воде и иммобилизация НЧ методом фильтрации позволили регулировать степень заполнения поверхности ТМ. Наибольшее сечение взаимодействия полученного наноструктурированного слоя со светом достигается при стабилизации наночастиц цитрат- и карбонат-ионами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Treshchalov A. et al.* Stabilizer-Free Silver Nanoparticles as Efficient Catalysts for Electrochemical Reduction of Oxygen // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 491. P. 358–366.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.053>
2. *Shin K.S., Kim J.H., Kim I.H., Kim K.* Poly(ethylenimine)-Stabilized Hollow Gold-Silver Bimetallic Nanoparticles: Fabrication and Catalytic Application // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 3. P. 906–910.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.3.906>
3. *Fang Y., Zhang B., Hong L., Yao D., Xie Z., Jiang Y.* Improvement of Photocatalytic Activity of Silver Nanoparticles by Radio Frequency Oxygen Plasma Irradiation // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. № 29. P. 295204.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/29/295204>
4. *Vanaja M. et al.* Degradation of Methylene Blue Using Biologically Synthesized Silver Nanoparticles // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2014. V. 2014. P. 742346.
<https://doi.org/10.1155/2014/742346>
5. *Kreibig U., Genzel L.* Optical Absorption of Small Metallic Particles // *Surf. Sci.* 1985. V. 156. Part 2. P. 678–700.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90239-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90239-0)
6. *Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B.* Silver Nanoparticles: Synthesis, Investigation Techniques, and Properties // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 284. P. 102246.
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2020.102246>
7. *Evanoff D.D., Chumanov G.* Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays // *Chem. Phys. Chem.* 2005. V. 6. № 7. P. 1221–1231.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200500113>
8. *Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R.* Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocomposites – A Review // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. № 8. P. 1232–1261.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
9. *Niemeyer C.M.* Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 22. P. 4128–4158.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20011119\)40:22<4128::aid-anie4128>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20011119)40:22<4128::aid-anie4128>3.0.co;2-s)
10. *Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Получение и применение химически модифицированных наночастиц благородных металлов (Обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2018. Т. 91. № 9. С. 1219–1240.
<https://doi.org/10.1134/s0044461818090013>
11. *Терентьева Е.А., Аняри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии // *Журн. анал. химии.* 2017. Т. 72. № 11. С. 978–999.
<https://doi.org/10.7868/S0044450217110020>
12. *Badawy A.M. el, Luxton T.P., Silva R.G., Scheckel K.G., Suidan M.T., Tolaymat T.M.* Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions // *Environ Sci. Technol.* 2010. V. 44. № 4. P. 1260–1266.
<https://doi.org/10.1021/es902240k>
13. *Piccapietra F., Sigg L., Behra R.* Colloidal Stability of Carbonate-Coated Silver Nanoparticles in Synthetic and Natural Freshwater // *Environ Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 2. P. 818–825.
<https://doi.org/10.1021/es202843h>
14. *Абхалимов Е.В., Ершов В.А., Ершов Б.Г.* Водный раствор коллоидного серебра, стабилизированный карбонат-ионами // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 6. С. 700–704.
<https://doi.org/10.7868/s0023291217060027>
15. *Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М.* Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатными методами // *Коллоид. журн.* 2008. Т. 70. № 5. С. 607–619.
16. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 242–269.
17. *Tien D.C., Tseng K.H., Liao C.Y., Tsung T.T.* Colloidal Silver Fabrication Using the Spark Discharge System and Its Antimicrobial Effect on *Staphylococcus Aureus* // *Med. Eng. Phys.* 2008. V. 30. № 8. P. 948–952.
<https://doi.org/10.1016/j.medengphy.2007.10.007>
18. *Остроухов Н.Н., Тянгинский А.Ю., Слепцов В.В., Церулев М.В.* Электроразрядная технология получения, диагностика и биологическое применение гидрозолей металлов с частицами нанометрового размера // *Физика и химия обраб. материалов.* 2013. № 1. С. 77–82.
19. *Криставчук О.В.* Трековые мембраны, модифицированные наночастицами серебра: дис. ... канд. хим. наук. 2022. М. 2012. 130 с.
20. *Bhattacharjee S.* DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not? // *J. Controlled Release.* 2016. V. 235. P. 337–351.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
21. *Chen L.C., Tien D.C., Thai N. van, Ashraf S.* Study of Ag and Au Nanoparticles Synthesized by Arc Discharge in Deionized Water // *J. Nanomater.* 2010. V. 2010. P. 634757.
<https://doi.org/10.1155/2010/634757>
22. *Tseng K.H., Liao C.Y., Tien D.C.* Silver Carbonate and Stability in Colloidal Silver: A by-Product of the Electric Spark Discharge Method // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. № 1–2. P. 438–440.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.121>
23. *Laserna J.J., Campiglia A.D., Winefordner J.D.* Surface-Enhanced Raman Spectrometry on a Silver-Coated

- Filter Paper Substrate // *Anal. Chim. Acta*. 1988. V. 208. P. 21–30.
24. *Muniz-Miranda M., Neto N., Sbrana G.* Surface Studies by SERS and SEM Techniques on Filters Coated with Colloidal Silver // *J. Mol. Struct.* 1997. V. 410–411. P. 205–208.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00013-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00013-6)
 25. *Lin C.C., Lin C.Y., Kao C.J., Hung C.H.* High Efficiency SERS Detection of Clinical Microorganism by Ag-NPs-Decorated Filter Membrane and Pattern Recognition Techniques // *Sens. Actuators, B*. 2017. V. 241. P. 513–521.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.183>
 26. *Taurozzi J.S., Tarabara V.V.* Silver Nanoparticle Arrays on Track Etch Membrane Support as Flow-through Optical Sensors for Water Quality Control // *Environ. Eng. Sci.* 2007. V. 24. № 1. P. 122–134.
<https://doi.org/10.1089/ees.2007.24.122>
 27. *Wigginton K.R., Vikesland P.J.* Gold-Coated Polycarbonate Membrane Filter for Pathogen Concentration and SERS-Based Detection // *Analyst*. 2010. V. 135. P. 1320–1326.
<https://doi.org/10.1039/b919270k>
 28. *Криставчук О.В., Никифоров И.В., Кукушкин В.И., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* Иммобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 5. С. 596–605.
<https://doi.org/10.7868/s0023291217050093>
 29. *Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц.* Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // *Атомная энергия*. 1989. Т. 67. № 4. С. 274–279.
 30. *Meyer M., Le Ru E.C., Etchegoin P.G.* Self-Limiting Aggregation Leads to Long-Lived Metastable Clusters in Colloidal Solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 6040–6047.
<https://doi.org/10.1021/jp055866b>
 31. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.
 32. *Bukar N., Zhao S.S., Charbonneau D.M., Charbonneau D.M., Pelletier J.N., Masson J.-F.* Influence of the Debye Length on the Interaction of a Small Molecule-Modified Au Nanoparticle with a Surface-bound Bioreceptor // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 38. P. 4947–4950.
 33. *Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.*
 34. *Borhani T.N.G., Azarpour A., Akbari V., Alwi S.R.W., Manan Z.A.* CO₂ Capture with Potassium Carbonate Solutions: A State-of-the-Art Review // *Int. J. Greenhouse Gas Control*. 2015. V. 41. P. 142–162.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026>
 35. *Чиганова Г.А.* Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра // *Журн. Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2008. Т. 2. № 1. С. 155–161.
 36. *Lee H., Segets D., Süß S., Peukert W., Chen S.C., Pui D.Y.H.* Effects of Filter Structure, Flow Velocity, Particle Concentration and Fouling on the Retention Efficiency of Ultrafiltration for sub-20 nm Gold Nanoparticles // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 241. P. 116689.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.116689>