

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЕКЛА, КЕРАМИКА,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПАЗИТЫ



ТОМ 50

№ 1

2024

**НАУКА**

— 1727 —

Измерение упругого предела Гюгонио в керамике «Идеал» (346)

*Шевченко В. Я., Орыщенко А. С., Лепин В. Н., Лушников А. В.,
Алдошин С. М., Перевислов С. Н., Ломоносов И. В.,
Савиных А. С., Гаркушин Г. В., Разорёнов С. В., Мочалова В. М.,
Уткин А. В., Николаев Д. Н., Минцев В. Б.*

3

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем.
Новые кластеры-прекурсоры K15, K11, K6 для самосборки
кристаллической структуры $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$ (359)

Шевченко В. Я., Илюшин Г. Д.

12

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем.
Новые кластеры-прекурсоры K6 и K3 для кристаллических структур
семейства $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-}o\text{P52}$, $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2\text{-}o\text{P24}$, $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-}o\text{P12}$ (365)

Шевченко В. Я., Илюшин Г. Д.

21

Влияние элементного состава оптических стекол
на количественные характеристики ослабления ими
рентгеновского и гамма-излучения

Арбузов В. И.

32

Зависимость микротвердости стекол от температуры

Тверьянович Ю. С.

43

Влияние модификации пористого стекла оксидом цинка на его
фотокаталитические свойства

*Саратовский А. С., Гирсова М. А., Анфимова И. Н., Москалёв А. В.,
Мотайло Е. С., Антропова Т. В.*

55

Теплостойкие электроизоляционные органосиликатные покрытия

Кочина Т. А., Буслаев Г. С., Смешко А. В.

62

Синтез и исследование электролитных и электродных материалов
в системах $\text{CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$
для среднетемпературных топливных элементов

*Калинина М. В., Полякова И. Г., Мякин С. В.,
Хамова Т. В., Ефимова Л. Н., Кручинина И. Ю.*

69

Изготовление блочных катализаторов окисления монооксида углерода
с использованием аддитивных технологий

*Черемисина О. А., Сычёв М. М., Долгин А. С.,
Вишневецкая Т. А., Мальцева Н. В., Волобуева А. С.*

87

Особенности морфологии и свойств дисперсных порошков ZnO,
полученных полимерно-солевым синтезом при использовании
поливинилпирролидона

Гаврилова М. А., Гаврилова Д. А., Шелеманов А. А., Евстропьев С. К. 95

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Сорбция ионов стронция на калий-титанатных нанотрубках,
допированных магнием

*Беспрозванных Н. В., Ершов Д. С., Морозов Н. А.,
Куриленко Л. Н., Кучаева С. К., Синельщикова О. Ю.* 108

УДК 666.3–13

ИЗМЕРЕНИЕ УПРУГОГО ПРЕДЕЛА ГЮГОНИО В КЕРАМИКЕ «ИДЕАЛ»

© 2024 г. Шевченко В. Я.^{1,2}, Орыщенко А. С.², Лепин В. Н.³, Лушников А. В.³,
Алдошин С. М.⁴, Перевислов С. Н.^{1,2}, Ломоносов И. В.⁴, Савиных А. С.⁴,
Гаркушин Г. В.⁴, Разорёнов С. В.⁴, Мочалова В. М.⁴, Уткин А. В.⁴,
Николаев Д. Н.⁴, Минцев В. Б.⁴

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49

³АО «Концерн Калашников»,
117218, Россия, Москва, ул. Кржижановского, 18

⁴Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семёнова, 1
e-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2023

Впервые исследована новая керамика «Идеал», композит алмаз — карбид кремния, полученная в реакционно-диффузионном процессе Тьюринга, что позволяет получать материалы с оптимальным набором физико-механических свойств. Отмечается упруго-хрупкое разрушение, связанное с распространением ударной волны в двухкомпонентной системе. Найден динамический предел упругости, определяемый свойствами карбида кремния, равный 13.4 ГПа. Проведены измерения ее динамического предела упругости и откольной прочности в области упругого деформирования. Определена ударная сжимаемость керамики до давления 625 ГПа.

Ключевые слова: керамика «Идеал», композит алмаз — карбид кремния, механические свойства, динамическая прочность, предел Гюгониио

DOI: 10.31857/S0132665124010014, **EDN:** SITIPU

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе алмаза и когенетического ему карбида кремния представляют большой практический интерес. Композиционный материал алмаз — карбид кремния, названный нами керамика «Идеал» [1, 2], синтезирован по реакционно-диффузионному механизму Тьюринга [3]. При правильном оптимальном подборе компонентов происходит взаимодействие кремния с алмазом за счет частичной графитизации последнего и на его поверхности начинают формироваться и расти зерна кубического карбида кремния, образуя трижды периодические структуры («заборы Тьюринга») [4–6].

Разработанная новая химическая технология на основе реакционно-диффузионного механизма Тьюринга позволяет получать керамику «Идеал» с некоторыми

свойствами, близкими к свойствам природного алмаза, а некоторыми — отличными от него.

Целью работы является изучение динамических свойств, в частности откольной прочности и упругого предела Гюгонио, нового материала — керамики «Идеал».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы керамики «Идеал» представляли собой плоскопараллельные шлифованные пластины.

Исследование физико-механических свойств при статических нагрузках проводили по стандартизованным методикам. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на образцах размером $5 \times 5 \times 30$ мм на испытательной машине ShimadzuAG-300kNX по формуле (ГОСТ 20019–74):

$$\sigma_{\text{изг}} = 3FL/(2bh^2), \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{изг}}$ — прочность при изгибе (МПа); F — предельная нагрузка (Н); L — расстояние между опорными цилиндрами (мм); b — ширина образца, измеряемая под прямым углом к высоте (мм); h — высота образца, параллельная направлению приложения нагрузки (мм).

Определение твердости по Виккерсу и трещиностойкости проводили путем вдавливания в образец алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды на твердомере ТП-7р-1 с последующим измерением диагонали отпечатка (в случае твердости, ГОСТ 9450–76) и длины трещины от центра отпечатка (в случае трещиностойкости) по формулам:

$$H = (1.854P/d^2), \quad (2)$$

где H — значение твердости (ГПа); P — нагрузка (Н); d — диагональ отпечатка (м);

$$K_{1C} = 0.073P/a^{3/2}, \quad (3)$$

где K_{1C} — коэффициент трещиностойкости материала (МПа м^{1/2}); a — длина трещины от центра отпечатка (м).

Модуль упругости (модуль Юнга) (E) и продольную скорость звука в материале (C_l) определяли резонансным методом на установке «Звук-130», поперечную скорость звука (C_t) — на экспериментальной установке, разработанной в СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

Коэффициент Пуассона ν рассчитывали из отношения поперечной скорости звука C_t к продольной C_l [7] по формуле:

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{C_t}{C_l}\right)^2}. \quad (4)$$

Плотность и пористость спеченных керамических материалов определяли методом гидростатического взвешивания.

Измеренные физико-механические свойства при статических нагрузках представлены в табл. 1. Для сравнения представлены механические свойства стандартных материалов — карбида кремния, карбида бора, корунда и алмаза [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе метод исследования сопротивления высокоскоростному деформированию и разрушению образцов керамики «Идеал» был основан на том факте, что в процессе распространения ударной волны по образцу происходит ее эволюция (изменение ее формы) и при выходе на свободную поверхность она определяется процессами упругопластического деформирования и разрушения в материале [9, 10]. Анализ волновых профилей, полученных в процессе ударно-волнового нагружения образцов, позволяет не только получить качественную картину отклика материала на ударное сжатие, но и определить его прочностные характеристики.

Для измерения динамической (откольной) прочности на растяжение нагружение исследуемых образцов осуществлялось медными ударниками толщиной 0.95 мм, разогнанными до скоростей 215 ± 10 м/с и 410 ± 10 м/с с помощью пневматической газовой пушки. Максимальные напряжения сжатия в образцах при этих условиях нагружения составили 5.5 и 9.3 ГПа, что не превышало динамического предела упругости, обсуждаемого ниже. Регистрация профилей скорости контактной поверхности «образец — вода» проводили с помощью лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR [11]. Отражение лазерного излучения осуществлялось от алюминиевой фольги толщиной 7 и 20 мкм, наклеенной на образец.

На рис. 1 представлены профили скорости контактной поверхности «образец — вода», полученные в экспериментах с керамикой «Идеал» при условиях нагружения, указанных выше, там же представлена схема нагружения образцов. Фронт упругой ударной волны сжатия при выходе на поверхность образца имеет небольшой наклон, связанный с сильной негомогенностью исследуемого материала. Затем наблюдается стационарное состояние в сжатом веществе до момента прихода волны разрежения с тыльной стороны ударника, которая снижает ее скорость. Первый минимум скорости совпадает по времени с образованием внутри образца откольной трещины, когда при взаимодействии падающей и отраженной от свободной поверхности волн разрежения в объеме образца генерируются растягивающие напряжения, превышающие его прочность на растяжение. Как

Таблица 1. Физико-механические свойства керамики «Идеал» по сравнению с керамикой SiC, B₄C, корундом и алмазом

Материал	$\rho \pm 20$, кг/м ³	$E \pm 25$, ГПа	$C_1 \pm 50$, м/с	$C_2 \pm 30$, м/с	$u \pm 0.001$	$\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	$K_{1C} \pm 0.2$, МПа·м ^{1/2}	$HV \pm 1$, ГПа
Керамика «Идеал»	3370	768	15050	10575	0.008	420	4.8	68
Реакционно-спеченный SiC	3050	380	11500	6335	0.196	400	3.5	21
Реакционно-спеченный B ₄ C	2650	390	13500	8410	0.148	350	3.2	30
Корунд	3950	30	10200	6205	0.183	320	3.0	18
Алмаз	3510	1000	17000	11560	0.070	—	—	100

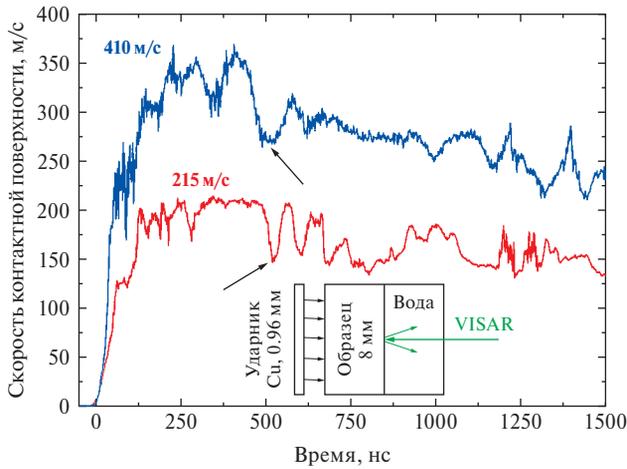


Рис. 1. Профили скорости контактной поверхности и схема нагружения образцов керамики «Идеал». У профилей указаны скорости удара и стрелками показаны моменты откольного разрушения.

видно из рис. 1, измеренные профили контактной поверхности содержат значительные осцилляции, связанные со значительно неомогенной структурой поверхности исследуемого образца. Стрелками показаны моменты откольного разрушения после выхода на контактную поверхность волны разгрузки, приходящей от тыльной поверхности ударника. Величина спада скорости поверхности Du_{fs} от ее максимума до первого минимума перед фронтом откольного импульса пропорциональна откольной прочности материала s_{sp} . В линейном приближении величина откольной прочности определяется как $s_{sp} = 1/2r_0C_1Du_{fs}$, r_0 — плотность образцов, C_1 — продольная скорость звука, используемая в данном случае в силу того, что максимальные напряжения сжатия не превышают предел упругости материала. Для расчета откольной прочности в экспериментах с «окном» использовался подход, описанный в [12]. Рассчитанные значения откольной прочности при максимальном напряжении сжатия 5.5 ГПа составили 1.15 ГПа, при 9.3–1.4 ГПа.

Для исследования структуры фронта выше динамического предела упругости ударные волны формировались при соударении алюминиевых ударников диаметром 90 мм и толщиной 10–5–2 мм, разогнанных продуктами взрыва до скорости соответственно $W_i = 2.5–3.3–5$ км/с, с Al экраном толщиной 4 мм. Скорость движения границы образца с водой измерялась многоточечным лазерным интерферометром VISAR. Для определения абсолютного значения скорости отраженное излучение регистрировалось двумя интерферометрами с постоянными 280 и 1280 м/с. В каждом опыте для фиксации момента входа ударной волны в образец регистрировали также отражение от алюминиевого экрана, что позволяло определить значение волновой скорости D .

На рис. 2 для экспериментов с ударником $W_i = 2.5$ км/с приведены профили скорости на границе образец — вода при различной толщине образцов, указанной на рисунке. Регистрируется отчетливо выраженная двухволновая структура фронта, характерная для упруго-пластических сред [13, 14]. Измеренные значения скорости упругой волны — D_1 обнаружались в диапазоне 14–16 км/с и оказались близкими к значению, измеренному ультразвуковым методом C_1 (табл. 1). За фронтом упругой волны формируется пик скорости, поэтому динамический

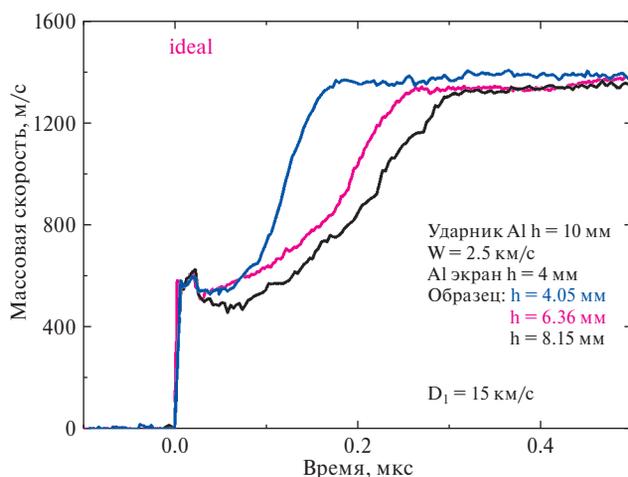


Рис. 2. Профили массовой скорости на границе образец — вода при фиксированных условиях нагружения и различной толщине образцов.

предел упругости (HEL , $\sigma_{HEL} = \tau_0 D u_{HEL} / 2$, где u_{HEL} — скорость свободной поверхности за фронтом упругой волны) рассчитывался по минимуму и равен 13.4 ГПа. Зарегистрированная структура ударной волны обусловлена упруго-пластическими свойствами матрицы SiC, но HEL имеет более высокие параметры, чем карбид кремния, в котором $\sigma_{HEL} = 8.72$ ГПа [15]. Алмаз, входящий в состав образца, при данных условиях нагружения остается в упругом состоянии.

На рис. 2 приведены профили массовой скорости для трех толщин образца и видно, что вторая волна не является ударной, ее фронт расширяется по мере распространения по образцу. Это означает, что в исследуемом интервале давлений «Идеал» обладает аномальной сжимаемостью и говорить о скорости распространения второй волны некорректно. Аналогичная структура импульса сжатия, обусловленная аномальной сжимаемостью, наблюдалась авторами [16] в Si C. Следует отметить, что в приведенных координатах t/h все три профиля скорости, представленные на рис. 2, практически совпадают. Это означает, что вторая волна является центрированной волной сжатия, что позволяет рассчитать амплитуду давления в импульсе, которая оказывается равной 34 ГПа.

В экспериментах с ударником, разогнанным до $W_1 = 3.3$ км/с, вторая волна становится ударной и распространяется со скоростью $D_2 = 13.3$ км/с ($u_{HEL} = 1.7$ км/с — профиль скорости 2 на рис. 3), при этом давление за второй волной составляет 38 ГПа. Максимальное давление, реализованное в исследованном образце при воздействии алюминиевого ударника, разогнанного до 5 км/с, составляло 81 ГПа (профиль скорости 3 на рис. 3). При этом регистрировалась трехволновая конфигурация со скоростью второй волны $D_2 = 14.2$ км/с и сильно размытой третьей волной. Образование третьей волны связано, видимо, с переходом алмазной составляющей образца в разрушенное состояние при давлении 60–80 ГПа, что соответствует результатам работы [14] для монокристаллического алмаза.

Для исследования ударной адиабаты «Идеала» при давлениях 300–600 ГПа, превышающих предел упругости алмазной фазы, который составляет от 60 до 200 ГПа для кристалла и наноалмаза [14, 17], использовались маховские взрывные

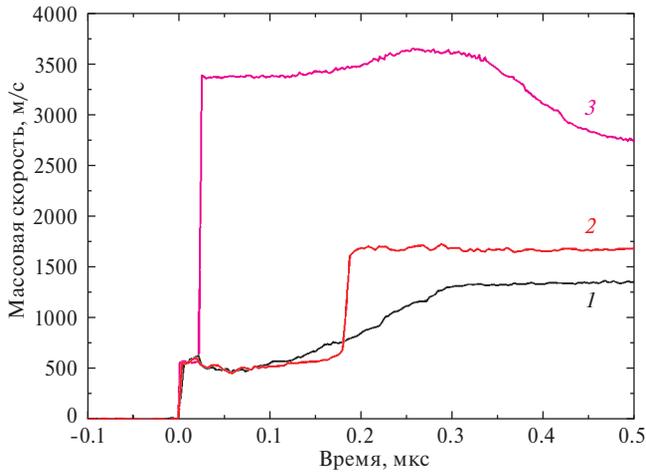


Рис. 3. Профили массовой скорости на границе образец — вода при изменении давления ударного сжатия.

кумулятивные генераторы, подробно описанные в работе [18]. Для получения данных об ударной сжимаемости «Идеала» использовался метод отражения. В качестве вещества-эталоны использовался монокристаллический α -кварц (x -срез), ударная адиабата и уравнение состояния которого точно определены [19–21]. В этих экспериментах для получения каждой точки использовался свой генератор [18], отличающийся геометрией устройства разводки детонации, а также массой взрывчатого вещества. Процедура определения ударной сжимаемости непрозрачных образцов описана в [22]. Ударная волна создавалась в стержне из полиметилметакрилата (ПММА). На торце стержня устанавливалась экспериментальная сборка, состоящая из предварительного экрана (ПММА), на который наклеивались диск из монокристаллического кварца и исследуемый образец. Диаметр

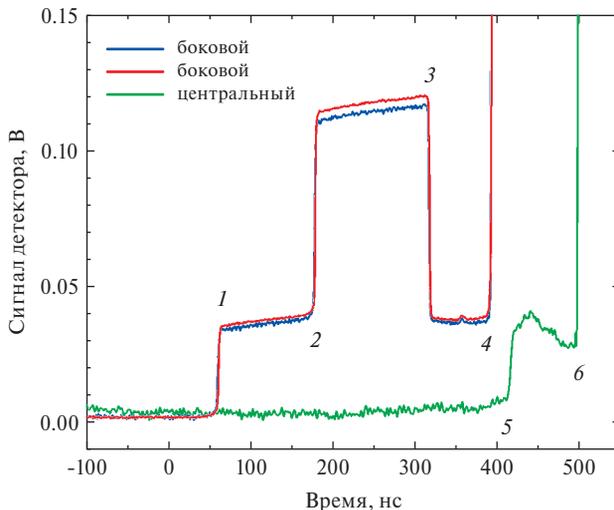


Рис. 4. Характерная оциллограмма эксперимента с маховым взрывным кумулятивным генератором.

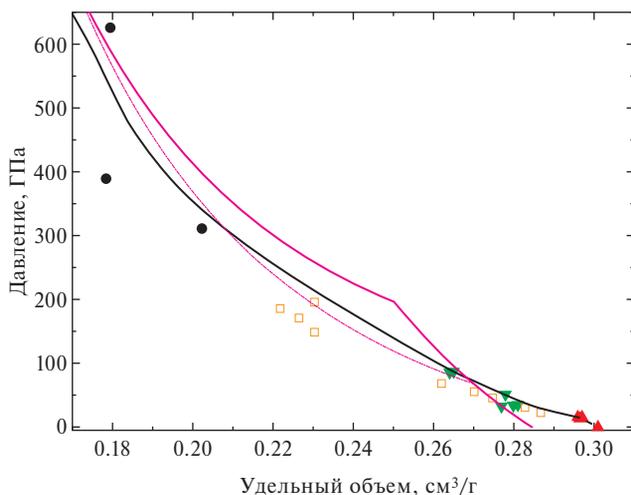


Рис. 5. Ударная адиабата в координатах давление — удельный объем.

стержня, экрана и кварцевого диска составлял 20 мм, диаметр образца — 12 мм. Сверху на образец и кварц наклеивались окна из ПММА.

Для определения скоростей ударных волн в кварце и в образце использовалась оптическая базисная методика: скорости рассчитывались по времени прохождения ударной волны (УВ) по образцам известной толщины. Через окна на центр образца и на незакрытую образцом периферийную область кварца (на расстоянии +7 и -7 мм от центра) смотрели три оптоволоконных датчика, соединенных со скоростными фотодетекторами отрезками оптического волокна одинаковой длины, которые регистрировали собственное свечение ударных волн в кварце и в окнах из ПММА. Типичная регистрация фотодетекторов приведена на рис. 4. Видно, что два боковых детектора регистрируют моменты прохождения УВ через слои экрана (1–2), кварца (2–3) и окна (3–4). В момент (3) УВ входит в образец. Центральный детектор регистрирует моменты выхода УВ из образца (5) и прохождения ее по окну (5–6). Момент входа УВ в образец определялся как среднее арифметическое из точек (3). Данная методика позволяет определить скорость первой ударной волны и массовую скорость сжатого образца за пластической волной.

Полученная ударная адиабата «Идеала» в координатах давление — удельный объем приведена на рис. 5. Здесь красными треугольниками обозначены экспериментальные данные по определению упругой части ударной адиабаты. Зеленые треугольники — область пластической волны в «Идеале». Черные кружки — сжимаемость «Идеала», полученная в экспериментах на маховском взрывном кумулятивном генераторе. Экспериментальные данные из работы [23] по ударной сжимаемости композита на основе смеси частиц алмаза и карбида кремния микронного размера обозначены красными квадратиками. Сплошная черная кривая — интерполяция наших экспериментальных данных. Розовая сплошная кривая — интерполяция экспериментальных данных [17] по наноалмазу. Розовый пунктир — интерполяция экспериментальных данных [14] по кристаллическому алмазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования физико-механических свойств новой керамики «Идеал» в статических и динамических условиях. Полученные значения откольной прочности составили $\sigma_{SP} = 1.15\text{--}1.4$ ГПа, динамический предел упругости, определяемый упруго-пластическими свойствами карбида кремния, $\sigma_{HEL} = 13.4$ ГПа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Изготовление образцов керамики «Идеал» выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00054-П «Материалы для бронезащиты нового поколения на основе реакционно-диффузионных процессов Тьюринга для синтеза алмаз-карбидкремниевых композитов со структурой трижды периодических поверхностей минимальной энергии».

Ударно-волновые эксперименты проведены с использованием оборудования Московского регионального взрывного центра коллективного пользования Российской академии наук в рамках госзадания. Номер госрегистрации — ААА-А19-119071190040-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Шевченко В.Я., Перевислов С.Н. Композиционный материал // Патент № 2731703 С1 от 08.09.2020. Заявка № 2019136844 от 15.11.2019.
2. Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Шевченко В.Я., Петров С.Н. Способ получения композиционного материала // Патент № 2732258 С1 от 14.09.2020. Заявка № 2019143480 от 19.12.2019.
3. Turing A. The chemical basis of morphogenesis // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. B. 1952. V. 237. № 641. P. 37–72.
4. Shevchenko V.Y., Kovalchuk M.V., Oryshchenko A.S., Perevislov S.N. New chemical technologies based on Turing reaction-diffusion processes // Doklady Chemistry. Pleiades Publishing. 2021. V. 496. № 2. P. 28–31.
5. Shevchenko V.Y., Perevislov S.N., Ugolkov V.L. Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)-silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 3. P. 197–208.
6. Shevchenko V.Y., Perevislov S.N. Reaction-diffusion mechanism of synthesis in the diamond-silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. № 8. P. 1107–1114.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1953. 737 с.
8. Knippenberg W.F. Growth phenomena in silicon carbide // Philips Res. Report. 1963. V. 18. P. 161–274.
9. Канель Г.И., Фортвов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 8. С. 809–830.
10. Канель Г.И., Зарецкий Е.Б., Разоренов С.В., Ашитков С.И., Фортвов В.Е. Необычные пластичность и прочность металлов при ультракоротких длительностях нагрузки // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 5. С. 525–545.

11. *Barker L.M., Hollenbach R.E.* Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. P. 4669.
12. *Bartkowski P., Dandekar D.P.* Spall strength of sintered and hot pressed silicon carbide // *Shock Compression of Condensed Matter.* 1995. Eds. S. C. Schmidt and W.C. Tao. Elsev. sci. Publ. AIP Conference Proceedings. 1996. V. 370. P. 535–538.
13. *Gregor M.C., Fratanduono D.E., McCoy C.A., Polsin D.N., Sorce A., Rygg J.R., Collins G.W., Braun T., Celliers P.M., Eggert J.H., Meyerhofer D.D., Boehly T.R.* Hugoniot and release measurements in diamond shocked up to 26 Mbar // *Physical Review B.* 2017. V. 95. № 14. P. 144114.
14. *McWilliams R.S., Eggert J.H., Hicks D.G., Bradley D.K., Celliers P.M., Spaulding D.K., Boehly T.R., Collins G.W., Jeanloz R.* Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa // *Physical Review B.* 2010. V. 81. № 1. P. 014111.
15. *Savinykh A.S., Kanel G.I., Razorenov S.V., Romyantsev V.I.* Evolution of shock waves in SiC ceramic // *Technical Physics.* 2013. V. 58. P. 973–977.
16. *Li Y., Cao X., Yu Y., Li X., Zhang L., Zhu W., Zhou X., He H., Meng D., He D.* Shock compression of diamonds in silicon carbide matrix up to 110 GPa // *Journal of Applied Physics.* 2020. V. 128. № 24. P. 245901.
17. *Katagiri K., Ozaki N., Umeda Y., Irifune T., Kamimura N., Miyanishi K., Sano T., Sekine T., Kodama R.* Shock Response of Full Density Nanopolycrystalline Diamond // *Physical Review Letters.* 2020. V. 125. P. 185701.
18. *Nikolaev D., Ternovoi V., Kim V., Shutov A.* Plane shock compression generators, utilizing convergence of conical shock waves // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 500. P. 142026.
19. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008. 656 с.
20. *Lomonosov I.V., Bushman A.V., Fortov V.E., Khishenko K.V.* Caloric Equations of State of Structural Materials // *AIP Conference Proceedings; AIP: Colorado Springs, Colorado (USA).* 1994. V. 309. P. 133.
21. *Knudson M.D., Desjarlais M.P.* Adiabatic Release Measurements in α -Quartz between 300 and 1200 GPa: Characterization of α -Quartz as a Shock Standard in the Multimegabar Regime // *Physical Review B.* 2013. V. 88 (18). P. 184107.
22. *Николаев Д.Н., Кулиш М.И., Дудин С.В., Мицнев В.Б., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е.* Ударная сжимаемость монокристаллического кремния в диапазоне давления 280–510 ГПа // *ТВТ.* 2021. V. 59. № 6. С. 860.
23. *Li Y., Zhang L., Yu Y., Zhang Y., Wang Q., Cao X., B. Gan, X. Zhou, Ch. Meng, H. He, He D.* Shock response of micro-grained diamond-SiC composite // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 130. P. 025902.

УДК 548, 546

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ. НОВЫЕ КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K15, K11, K6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$ © 2024 г. Шевченко В. Я.¹, Илюшин Г. Д.²¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»,
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр., 59

e-mail: gdilyushin@gmail.com, shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 02.08.2023

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлены комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$ ($a = 11.076 \text{ \AA}$, $c = 36.933 \text{ \AA}$, $V = 4530.86 \text{ \AA}^3$, пр. группа $P 4/m\bar{b}m$). Для кристаллической структуры $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$ установлено 195 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5 (24 варианта), 6 (86 вариантов) и 7 (85 вариантов). Рассмотрен вариант наиболее быстрой самосборки с участием трех типов кластеров-прекурсоров, формирующих слои из октаэдров $K6 = 0@6(\text{Yb}_4\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = 4/m$, полиэдров $K11 = \text{Sn}@10(\text{Yb}_8\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$ и полиэдров $K15 = \text{Yb}@14(\text{Yb}_{10}\text{Sn}_4)$ с симметрией $g = 2/m$, а также атомов-спейсеров Yb и Sn. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K15, K11, K6

DOI: 10.31857/S0132665124010023, **EDN:** SISIBI

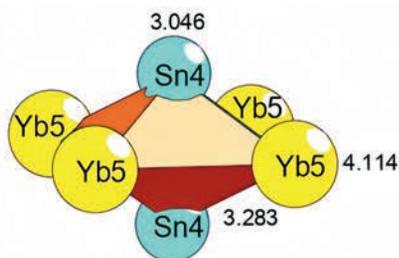
ВВЕДЕНИЕ

В системах Yb-*M* установлена кристаллизация 204 соединений с участием 37 элементов *M* [1, 2]. Наибольшее число интерметаллидов Yb_nM_m образуются с участием атомов 4В элементов: Si (10 соединений), Ge (9), Sn (8) (табл. 1, [3–11]).

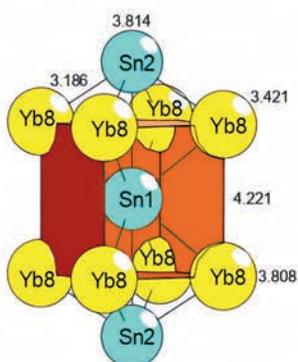
В системе Ca-Sn образуются шесть интерметаллидов, и два из них, $\text{CaSn}_3\text{-}c\text{P4}$ и $\text{Ca}_{36}\text{Sn}_{23}\text{-}t\text{P118}$, не имеют аналогов в системе Yb-Sn (табл. 1).

В четырех системах Yb-*M* с атомами $M = \text{Os}, \text{Re}, \text{Po}, \text{Be}$ образуется только по одному интерметаллиду $\text{YbOs}_2\text{-}h\text{P12}$ [12], $\text{YbRe}_2\text{-}h\text{P12}$ [13], $\text{YbPo}\text{-}c\text{F8}$ [14], $\text{YbBe}_{13}\text{-}c\text{F112}$ [15].

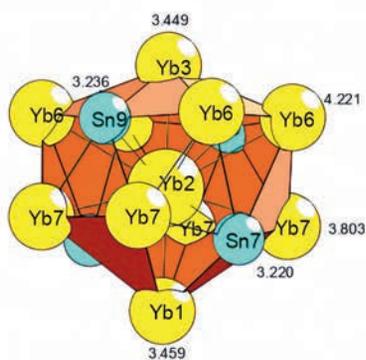
Среди интерметаллидов Yb_nM_m наиболее кристаллохимически сложной является кристаллическая структура $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 11.076 \text{ \AA}$, $c = 36.933 \text{ \AA}$, $V = 4530.86 \text{ \AA}^3$, пр. группа $P 4/m\bar{b}m$ [10]. Последовательность Вайкоффа для 17 кристаллографически независимых атомов — 8 атомов Yb и 9 атомов Sn — имеет вид $I^3 k^3 j^2 h g^2 f^3 e^3 b a$. Координационные



SSU K6 (2b, 4/m)



SSU K11(2a, 4/m)



SSU K15 (4f, 2mm)

Рис. 1. Yb72Sn46-tP118. Кластерные прекурсоры. Цифры — длины связей атомов в Å.

числа атомов Yb — 13, 14, 15, атомов Sn — 9, 10, 11. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров для интерметаллида $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*tP118* неизвестен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*tP118*. Впервые осуществлена реконструкция процесса самосборки кристаллической структуры из установленных кластеров *K15*, *K11*, *K6* в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [21].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorusPro* [21], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k — число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для интерметаллида $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*tP118* приведены в табл. 2.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров, образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов

Интерметаллид	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	V, Å ³
YbSn_3 - <i>cP4</i> [3]	<i>Pm-3m</i>	4.683,4.683,4.683	102.7
CaSn_3 - <i>cP4</i> [4]	<i>Pm-3m</i>	4.742,4.742,4.742	106.6
Yb_3Sn_3 - <i>oC32</i> [5]	<i>Cmcm</i>	10.193,8.167,10.375	863.7
Yb_2Sn_2 - <i>tP4</i> [6]	<i>P4/mmm</i>	4.960,4.960,4.400	108.2
Ca_2Sn_2 - <i>oC8</i> [7]	<i>Cmcm</i>	4.821,11.520,4.349	241.5
Ca_7Sn_6 - <i>oP52</i> [8]	<i>Pnma</i>	7.867,23.818,8.465	1586.1
Yb_5Sn_4 - <i>oP36</i> [6]	<i>Pnma</i>	7.822,15.813,8.280	1024.1
$\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$ - <i>tI204</i> [9]	<i>I4/mcm</i>	12.527,12.527,39.912	6262.9
$\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$ - <i>tP118</i> [6]	<i>P4/mbm</i>	12.387,12.387,22.935	3519.0
$\text{Ca}_{36}\text{Sn}_{23}$ - <i>tP118</i> [10]	<i>P4/mbm</i>	12.499,12.499,22.883	3574.9
Yb_3Sn_3 - <i>hP16</i> [6]	<i>P6_3/mcm</i>	9.470,9.470,6.900	535.9
Yb_5Sn_3 - <i>tI32</i> [6]	<i>I4/mcm</i>	7.939,7.939,14.686	925.6
Yb_2Sn - <i>hP6</i> [6]	<i>P6_3/mcm</i>	5.371,5.371,7.063	176.5
Ca_2Sn - <i>oP12</i> [11]	<i>Pnma</i>	7.975,5.044,9.562	384.6

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА)
САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*tP118*

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее — механизм самосборки из цепи слоя (2-й уровень) и затем из слоя трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Для кристаллической структуры $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*tP118* установлено 195 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5 (24 варианта), 6 (86 вариантов) и 7 (85 вариантов) (табл. 3).

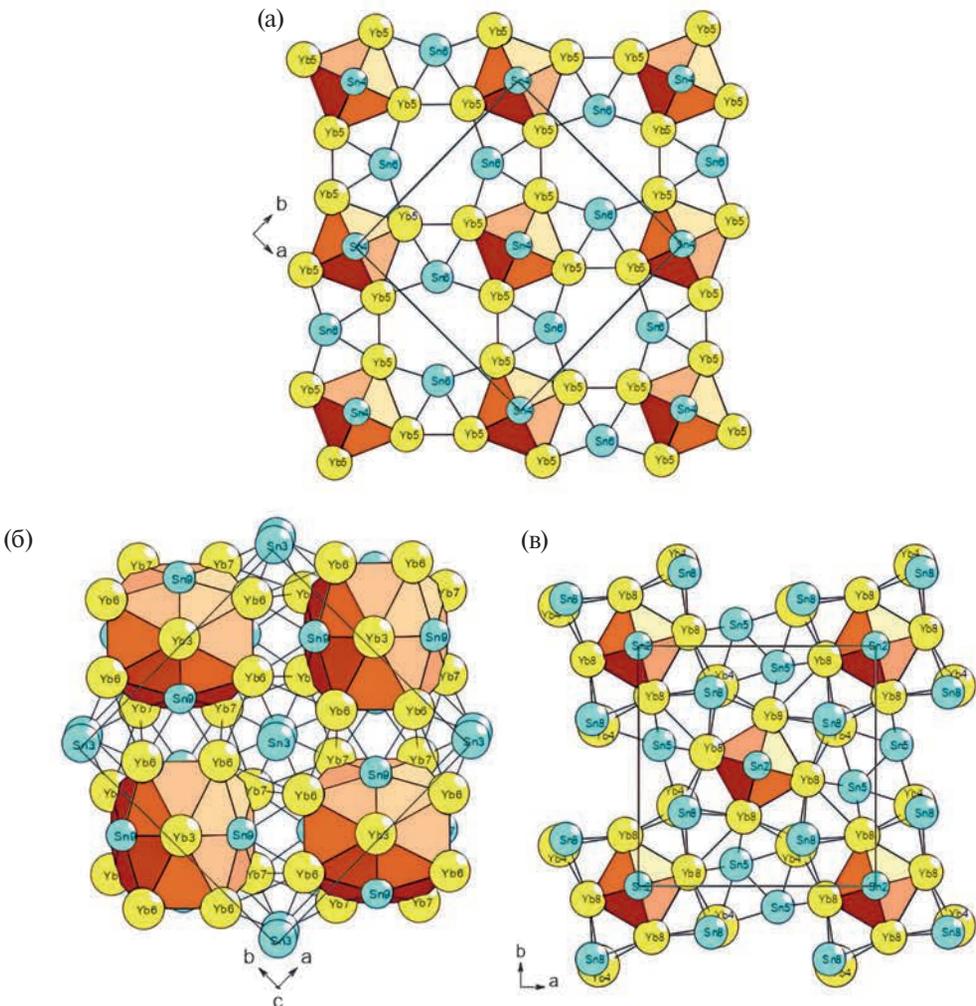


Рис. 2. $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*tP118*: (а) слой S_3^2 -А, (б) слой S_3^2 -Б, (в) слой S_3^2 -С.

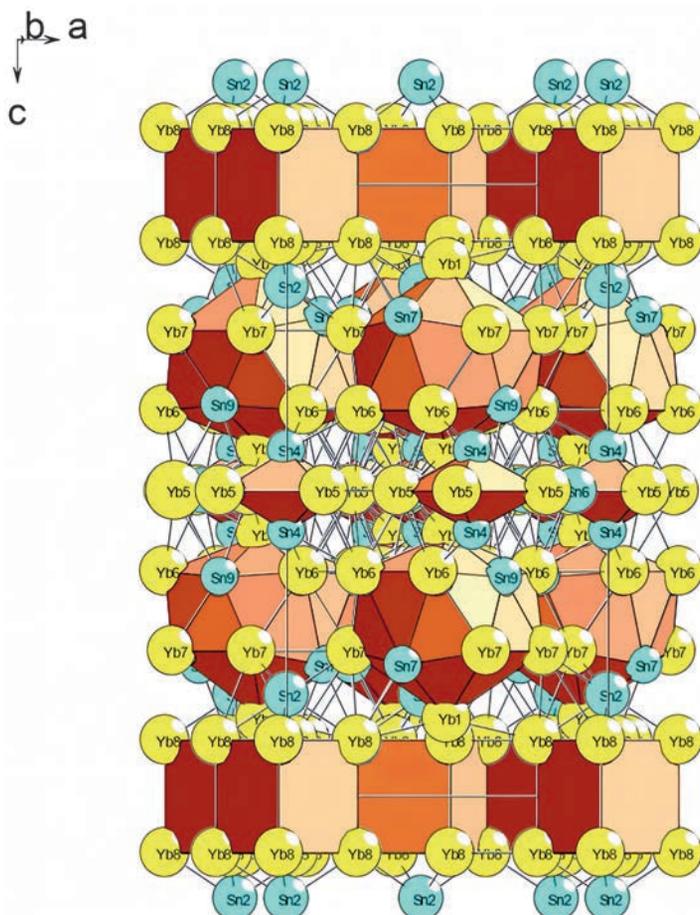


Рис. 3. $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}$ -*t*P118. Каркас S_3^3 .

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры с участием трех кластеров, формирующих слои: из октаэдров $K6 = 0@6(\text{Yb}_4\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = 4/m$ (центр в позиции $2b (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$), из полиэдров $K11 = \text{Sn}@10(\text{Yb}_8\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$ (центр в позиции $2a (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$), полиэдров $K15 = \text{Yb}@14(\text{Yb}_{10}\text{Sn}_4)$ с симметрией $g = 2mm$ (центр в позиции $2b (0, \frac{1}{2}, 0.285)$) и атомов-спейсеров Yb6 , Sn2 , Sn4 , Sn5 , Sn7 (рис. 1–3, табл. 3).

Самосборка 3-слойного пакета S_3^2 -А. Трехслойный пакет образован при связывании центрального слоя из полиэдров $K6$ и атомов-спейсеров Sn2 с двумя слоями из полиэдров $K15 = \text{Yb}@14(\text{Yb}_{10}\text{Sn}_4)$ и атомов-спейсеров Sn7 .

Самосборка слоя S_3^2 -В. Происходит при связывании полиэдров $K11$ и атомов-спейсеров Yb6 , Sn4 , Sn5 .

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке 4-слойных пакетов S_3^2 -А + S_3^2 -В в направлении оси c . В элементарной ячейке находится 4-слойный пакет. Толщина 4-слойного пакета S_3^3 соответствует значению параметра тетрагональной ячейки $c = 22.883 \text{ \AA}$.

Таблица 2. $\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}\text{-}t\text{P118}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Sn1	2Sn + 8Yb	10	50	110	202	326
Sn2	2Sn + 8Yb	10	46	110	202	326
Sn3	2Sn + 8Yb	10	42	102	198	310
Sn4	2Sn + 8Yb	10	46	110	218	322
Sn5	1Sn + 9Yb	10	45	111	198	322
Sn6	10 Yb	10	51	108	197	338
Sn7	1Sn + 10Yb	11	51	113	213	345
Sn8	1Sn + 8 Yb	9	45	104	200	325
Sn9	10Yb	10	49	109	204	333
Yb1	6Sn + 7Yb	13	50	114	202	346
Yb2	4Sn + 10Yb	14	55	116	212	327
Yb3	4Sn + 10Yb	14	54	115	209	336
Yb4	5Sn + 10Yb	15	52	112	211	330
Yb5	6Sn + 9Yb9	15	52	118	217	341
Yb6	6Sn + 9Yb9	15	50	118	213	334
Yb7	6Sn + 7Yb7	13	47	114	208	333
Yb8	6Sn + 8Yb8	14	50	116	214	343

Таблица 3. $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-}t\text{P118}$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 7 структурными единицами. Указаны центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZAN

ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn6(0)(1) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn6(1)(1@10) Yb4(1)(1@14) Sn7(0)(1) Sn9(1)(1@10)

ZA3(2d)(1)(0@6) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn6(1)(1@10) Sn8(1)(1@9) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Yb2(1)(1@14) Sn8(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Yb2(1)(1@14) Sn8(1)(1@9)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn2(1)(1@9) Sn8(1)(1@9) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Yb2(1)(1@14) Sn8(1)(1@9)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(0)(1) Sn3(1)(1@10) Sn8(1)(1@9) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Yb2(1)(1@14) Sn8(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Yb2(1)(1@14) Sn8(1)(1@9)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn2(1)(1@9) Sn8(1)(1@9) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Yb2(1)(1@14) Sn8(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Yb2(1)(1@14) Sn8(1)(1@9)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn7(1)(1@11) Sn9(0)(1)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn7(1)(1@11) Sn9(1)(1@10)
ZA3(2d)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@6) Sn1(1)(1@8) Sn3(1)(1@10) Sn8(1)(1@9) Sn9(1)(1@10)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода разложения 3D атомной сетки интерметаллида $\text{Yb}_{72}\text{Sn}_{46}\text{-tP118}$ на кластерные структуры (пакет программ ToposPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров, участвующих в образовании кристаллической структуры. Рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки кристаллической структуры с участием трех типов кластеров, формирующих слои из октаэдров $K6 = 0@6(\text{Yb}_4\text{Sn}_2)$, полиэдров $K11 = \text{Sn}@10(\text{Yb}_8\text{Sn}_2)$, полиэдров $K15 = \text{Yb}@14(\text{Yb}_{10}\text{Sn}_4)$ с участием атомов-спейсеров Yb и Sn. Трехслойный пакет S_3^2 -А образован при связывании центрального слоя из полиэдров $K6$ и атомов-спейсеров Sn с слоями из полиэдров $K15 = \text{Yb}@14(\text{Yb}_{10}\text{Sn}_4)$ и атомов-спейсеров Sn. Самосборка слоя S_3^2 -В происходит при связывании полиэдров $K11$ с атомами-спейсерами Yb и Sn.

Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке 4-слойных пакетов S_3^2 . Толщина 4-слойного пакета S_3^3 соответствует значению параметра тетрагональной ячейки $c = 22.883 \text{ \AA}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inorganic* crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. *Pearson's* Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. *Harris I.R., Raynor G.V.* Rare earth intermediate phases. I. Phases formed with tin and indium // *Journal of the Less-Common Metals*. 1965. V. 9. P. 7–19.
4. *Zintl E., Neumayr S.* Ueber Legierungsphasen vom Typus NaPb_3 // *Zeitschrift fuer Elektrochemie*. 1933. V. 39. P. 86–97.
5. *Ge Minghui, Corbett J.D.* Crystal structure of trytterbium pentastannide Yb_3Sn_5 // *Zeitschrift fuer Kristallographie — New Crystal Structures*. 2011. V. 226. P. 445–446.
6. *Palenzona A., Cirafici S.* The ytterbium-tin system // *Journal of the Less-Common Metals*. 1976. V. 46. P. 321–326.
7. *Eckerlin P., Meyer H.J., Woelfel E.* Die Kristallstruktur von CaSn und CaGe // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1955. V. 281. P. 322–328.
8. *Palenzona A., Manfrinetti P., Fornasini M.L.* Phase diagram of the Ca-Sn system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. V. 312. P. 165–171.
9. *Ganguli A.K., Guloy A.M., Leon Escamilla E.A., Corbett J.D.* $\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$ and related compounds: novel Zintl phases containing dimers and pentamers of tin or lead // *Inorganic Chemistry*. 1993. V. 32. P. 4349–4353.
10. *Leon Escamilla E.A., Corbett J.D.* Solid state compounds with tin-tin bonding. $\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$: A novel compound containing oligomeric tin anions // *Inorganic Chemistry*. 1999. V. 38. P. 738–743.
11. *Migas D.B., Miglio L., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E.* Comparative study of structural, electronic and optical properties of Ca_2Si , Ca_2Ge , Ca_2Sn , and Ca_2Pb // *Physical Review, Serie 3. B — Condensed Matter*. 2003. V. 67. P. 205203–1–205203–7.
12. *Iandelli A., Palenzona A.* Das Verhalten des Ytterbiums mit den Metallen der achten Gruppe desperiodischen Systems // *Revue de Chimie Minerale*. 1976. V. 13. P. 55–61.
13. *Elliott R. P.* Laves phases of the rare earths with transition elements // *Rare Earths in Modern Science and Technology (Rare Earth Res. Conf.)*. 1965. P. 215–245.
14. *Kershner C.J., de Sando R.J., Heidelberg R.F., Steinmeyer R.H.* Rare earth polonides // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. (1966), 28(*), 1581–1588.
15. *Bonville P., Imbert P., Jehanno G.* Low-temperature Mossbauer study of ^{170}Yb in YbBe_{13} // *Journal of Physics F*. 1986. V. 16. P. 1873–1883.
16. *Ilyushin G.D.* New Cluster Precursors — K5 Pyramids and K4 Tetrahedra — for Self-Assembly of Crystal Structures of $\text{Mn}_4(\text{ThMn}_4)(\text{Mn}_4)\text{-tI26}$, $\text{Mn}_4(\text{CeCo}_4)(\text{Co}_4)\text{-tI26}$, and $\text{MoNi}_4\text{-tI10}$ Families // *Crystallography Reports*. 2022. V. 67. P. 1088–1094.
17. *Shevchenko V.Y., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // *Structural Chemistry*. 2019. V. 30. P. 2015–2027.
18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ba}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Hg}, \text{Te}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2022 Vol. 67. Issue 7. P. 1075–1087.
21. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des*. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

УДК 548, 546

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ. НОВЫЕ КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K6 И K3 ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-oP52}$, $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2\text{-oP24}$, $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-oP12}$

© 2024 г. Шевченко В. Я.¹, Илюшин Г. Д.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»,
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр., 59
e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 28.08.2023

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлены комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур семейства $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-oP52}$ ($a = 21.707 \text{ \AA}$, $b = 4.483 \text{ \AA}$, $c = 18.456 \text{ \AA}$, $V = 1795.88 \text{ \AA}^3$, Pnma), семейства $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2\text{-oP24}$ ($a = 7.503$, $b = 4.619$, $c = 17.473 \text{ \AA}$, $V = 605.63 \text{ \AA}^3$, Pnma), семейства $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-oP12}$ ($a = 10.882 \text{ \AA}$, $c = 5.665 \text{ \AA}$, $V = 670.8 \text{ \AA}^3$, Pnma). Для кристаллической структуры $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-oP52}$ установлены 17 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (5 вариантов), 3 (6 вариантов) и 4 (6 вариантов). Рассматривается вариант самосборки с участием тройных колец $K3 = 0@3(\text{SrMgGe})$ и $K3 = 0@3(\text{Mg}_2\text{Ge})$ и двоянных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)$ с симметрией -1 , образующих супраполиэдрический кластер-тример А из кластеров $(\text{SrMgGe})(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)(\text{SrMgGe})$ и кластер-тример В из кластеров $(\text{Mg}_2\text{Ge})(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)(\text{Mg}_2\text{Ge})$. Для кристаллической структуры $(\text{Sr}_2\text{Li})_2(\text{InGe}_2)_2\text{-oP24}$ определены каркас-образующие полиэдры в виде двоянных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)$ и тройные кольца $K3 = 0@3(\text{SrMgGe})$. Для кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-oP12}$ определены каркас-образующие полиэдры в виде двоянных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-oP52}$, $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2\text{-oP24}$, $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-oP12}$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры $K6$, $K3$

DOI: 10.31857/S0132665124010034, **EDN:** SIPGCT

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимическое семейство Sr-содержащих интерметаллидов насчитывает 1985 соединений, из которых 205, 188 и 184 интерметаллиды образуются с участием атомов Ge, Al и Si [1, 2].

Наиболее кристаллохимически сложное семейство Sr-содержащих интерметаллидов состоит из $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-oP52}$ ($\text{Sr}_{12}(\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1})\text{Ge}_{20}\text{-oP52}$), $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Si}_{20}\text{-oP52}$

($\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}\text{-}oP52$), $\text{Eu}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-}oP52$ и $\text{Eu}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Si}_{20}\text{-}oP52$ ([3–14], табл. 1). В элементарной ячейке $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-}oP52$ находятся 52 атома, и для 13 кристаллографически независимых атомов последовательность Вайкоффа имеет вид c^{13} . В частных позициях пространственной группы $Pnma$ в двух плоскостях m (010) на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ находится по 26 атомов. Координационные числа трех атомов Sr — 17, 17, 15, пяти атомов Mg — 12, пяти атомов Ge — 9.

Кристаллохимическое семейство четверных интерметаллидов включает в себя интерметаллиды $A_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$, $A = \text{Yb}, \text{Ca}, \text{Sr}$ (табл. 1). Последовательность Вайкоффа для 6 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^6 . В элементарной ячейке находятся 24 атома — по 12 атомов в плоскостях m (010) на высоте $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$ в позициях $4c$. Значения координационных чисел для атома Li = 12, двух атомов Sr — 15, атома In — 12 и двух атомов Ge — 9.

Кристаллохимически семейство тройных интерметаллидов $A_2B_2C_2\text{-}oP12$ состоит из 189 интерметаллидов [1, 2], среди которых — $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-}oP12$, $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-}oP12$, $\text{Eu}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-}oP12$, $\text{Yb}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-}oP12$ (табл. 1). В элементарной ячейке 12 атомов. Последовательность Вайкоффа для 3 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^3 . В частных s -позициях пространственной группы $Pnma$ в двух плоскостях m (010) на высоте 0.25 и 0.75 находится по 6 атомов.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур семейства $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}\text{-}oP52$, семейства $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ и семейства $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2\text{-}oP12$. Впервые для кристаллических структур этих интерметаллидов установлены структурные инварианты — кластеры-прекурсоры $K6$ и $K3$ и осуществлена реконструкция процессов самосборки кристаллических структур в виде первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [15–19] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне, а также

Таблица 1. Кристаллохимические данные тройных и четверных интерметаллидов. Выделены значения коротких векторов трансляций

Интерметаллид	Индекс Пирсона	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å и градусы	$V, \text{Å}^3$
$\text{Yb}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2$ [3]	$oP12$	$Pnma$	7.474, 4.436 , 8.343	276.6
$\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2$ [4]	$oP12$	$Pnma$	7.502, 4.445 , 8.360	278.8
$\text{Eu}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2$ [3]	$oP12$	$Pnma$	7.741, 4.573 , 8.436	298.6
$\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2$ [4]	$oP12$	$Pnma$	7.800, 4.560 , 8.550	304.1
$\text{Yb}_2\text{LiInGe}_2$ [5]	$oP24$	$Pnma$	7.182, 4.390 , 16.758	528.4
$\text{Ca}_2\text{Li}(\text{InGe}_2)$ [6]	$oP24$	$Pnma$	7.251, 4.438 , 16.902	543.9
$\text{Sr}_2\text{Li}(\text{InGe}_2)$ [6]	$oP24$	$Pnma$	7.503, 4.619 , 17.473	605.6
$(\text{Eu}_2\text{Sr}_6)\text{Li}_4\text{Ge}_{12}$ [7]	$oP24$	$Pnmm$	11.078, 11.862, 4.617	583.6
$\text{Ba}_6(\text{Mg}_{4.9}\text{Li}_{3.1})\text{Ge}_{12}$ [8]	$mC26$	$C2/m$	12.320, 4.626 , 11.499, $\beta=91.89$	655.0
$\text{Eu}_2\text{LiMgSn}_3$ [9]	$oC28$	$Cmcm$	4.782 , 20.717, 7.743	767.1
$\text{Sr}_2(\text{LiMg})\text{Sn}_3$ [9]	$oC28$	$Cmcm$	4.843 , 20.923, 7.805	790.9
$\text{Ca}_{6.5}\text{Li}_4\text{Mg}_{15.5}\text{Zn}_{13}$ [10]	$cP39$	$Pm\text{-}3$	9.387, 9.387, 9.387	827.1
$\text{Ba}_8\text{Li}_{13}\text{GaSb}_{12}$ [11]	$mC34$	$C2/m$	18.065, 4.941 , 13.012, $\beta=126.73$	930.8
$\text{Sr}_{12}(\text{Mg}_{18}\text{Li}_2)\text{Ge}_{20}$ [12]	$oP52$	$Pnma$	14.607, 4.518 , 18.634	1229.7
$\text{Ca}_8(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Ge}_8$ [13]	$oP76$	$Pnma$	21.998, 4.474 , 18.560	1826.6
$\text{Ba}_4(\text{Li}_2\text{Cd}_3)\text{Sb}_6$ [14]	$oC60$	$Cmcm$	4.886 , 21.423, 17.968	1880.7

геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [20].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [20], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов. Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k — число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для $Sr_{12}Mg_{20}Ge_{20}$ -*oP52*, $Sr_2LiInGe_2$ -*oP24* и $Sr_2Mg_2Ge_2$ -*oP12* приведены в табл. 2.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров, образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

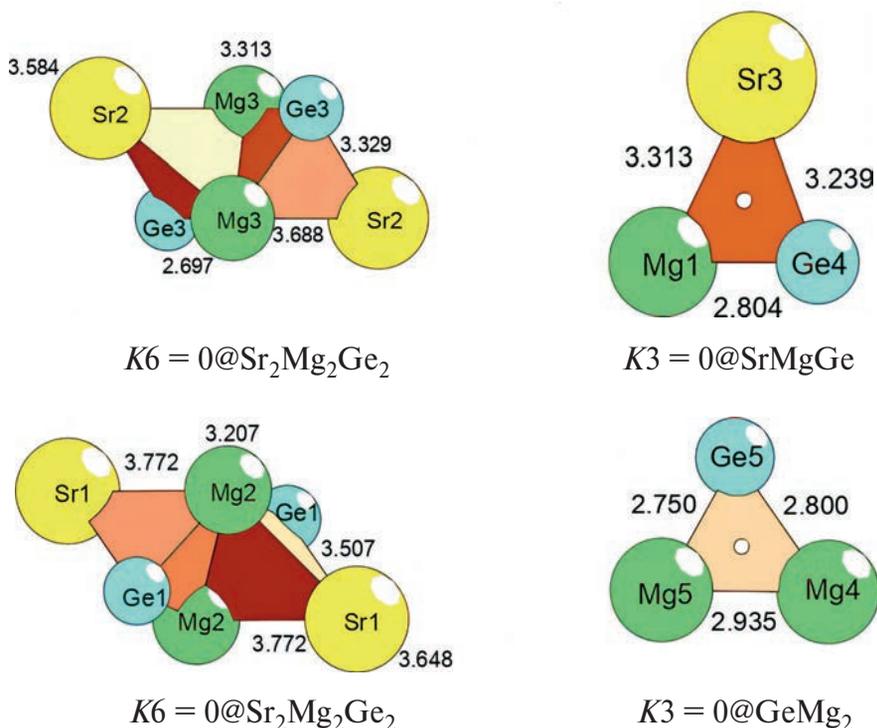
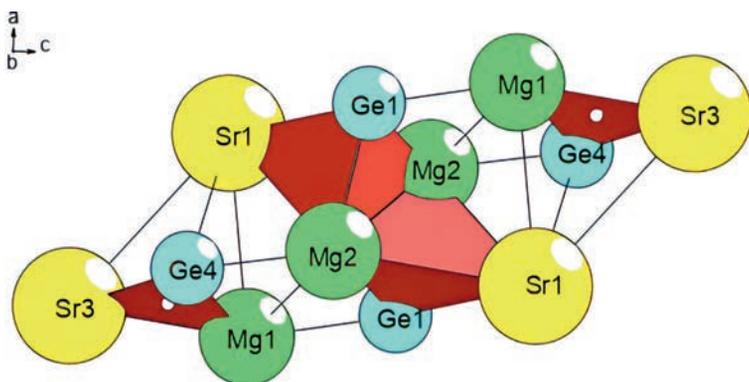
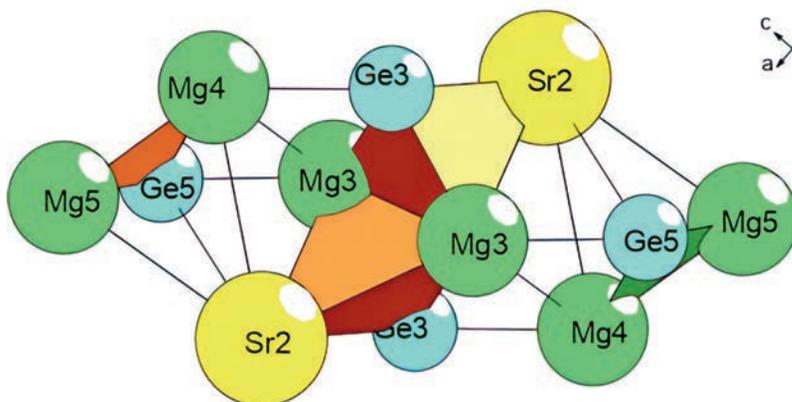


Рис. 1. $Sr_{12}Mg_{20}Ge_{20}$ -*oP52*. Кластерные прекурсоры. Цифры — длины связей атомов в Å.



Тример А = $(\text{SrMgGe})(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)(\text{SrMgGe})$



Тример В = $(\text{Mg}_2\text{Ge})(\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2)(\text{Mg}_2\text{Ge})$

Рис. 2. $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -*oP52*. Супраполиэдрические кластеры.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее — механизм самосборки из цепи слоя (2-й уровень) и затем из слоя трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

*Кристаллическая структура $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -*oP52**

Для кристаллической структуры $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -*oP52* установлено 17 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (5 вариантов), 3 (6 вариантов) и 4 (6 вариантов) (табл. 3).

Таблица 2. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллических структурах интерметаллидов

Интерметаллид	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
$Sr_{12}Mg_{20}Ge_{20}$ - <i>oP52</i>	Mg1	4Mg + 4Ge + 4Sr	12	49	118	208	341
	Mg2	4Mg + 4Ge + 4Sr	12	52	116	225	327
	Mg3	4Mg + 4Ge + 4Sr	12	47	103	203	337
	Mg4	3Mg + 4Ge + 5Sr	12	49	107	208	337
	Mg5	3Mg + 4Ge + 5Sr	12	51	107	207	325
	Ge1	4Mg + 1Ge + 4Sr	9	49	109	212	324
	Ge2	3Mg + 2Ge + 6Sr	9	51	107	212	325
	Ge3	4Mg + 1Ge + 4Sr	9	44	100	192	322
	Ge4	5Mg + 4Sr	9	45	115	202	331
	Ge5	6Mg + 3Sr	9	45	104	202	323
	Sr1	8Mg + 7Ge + 2Sr	17	50	131	211	348
	Sr2	8Mg + 8Ge + 1Sr	17	45	120	217	340
	Sr3	6Mg + 6Ge + 3Sr	15	53	121	211	332
$Sr_2LiInGe_7$ - <i>oP24</i>	Li1	2Li + 4Ge + Sr5 + 1In	12	44	108	207	329
	Ge1	1Li + 6Sr + 2In	9	47	108	203	331
	Ge2	3Li + 4Sr + 2In2	9	43	108	194	313
	Sr1	3Li + 5Ge + 4Sr + In3	15	50	116	210	340
	Sr2	2Li + 5Ge + 4Sr + 4In4	15	51	121	216	342
	In1	1Li + 4Ge + 7Sr	12	49	107	208	327
$Sr_2Mg_2Ge_7$ - <i>oP12</i>	Sr1	6Mg + 5Ge + 4Sr	15	50	111	202	315
	Ge1	4Mg + 5Sr	9	45	108	192	302
	Mg	2Mg + 4Ge + 6Sr	12	47	113	200	313

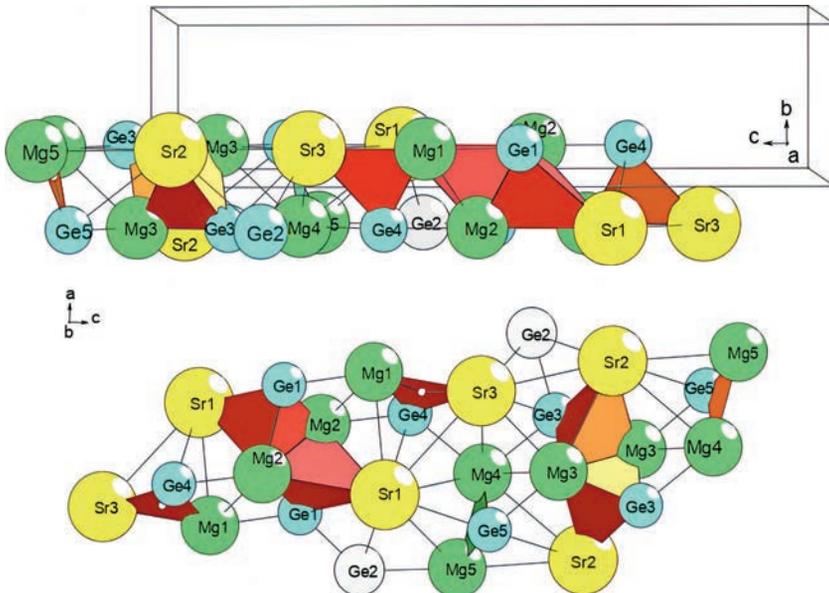


Рис. 3. $Sr_{12}Mg_{20}Ge_{20}$ -*oP52*. Первичная цепь Sr_3^1 из связанных тримеров А и тримеров В. Показаны атомы-спейсеры Ge2.

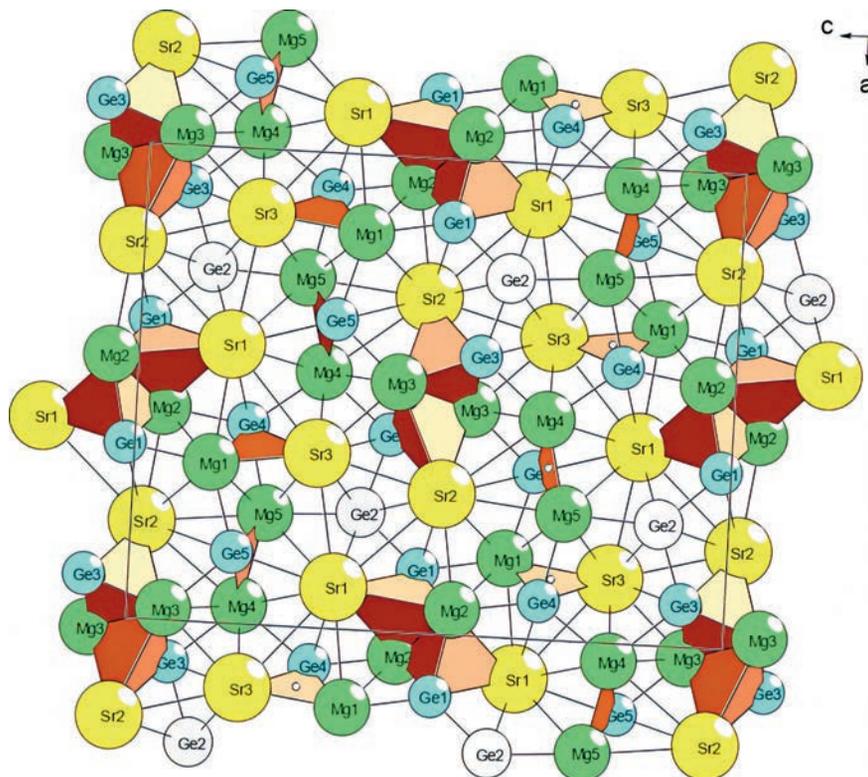


Рис. 4. $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -*oP52*. Слой S_3^2 .

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры с участием колец $K3 = 0@SrMgGe$ (с центром в позиции $8d$ (0.12, 0.08, 0.70)) и $K3 = 0@Mg_2Ge$ (с центром в позиции $8d$ (0.14, 0.08, 0.19)), а также сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(Sr_2Mg_2Ge_2)$ с симметрией -1 и центрами частных позиций $4a$ (0, 0, 0) и $4b$ (0, 0, 0.5) (рис. 1).

Установлено два супраполиэдрических кластера — тример А, состоящий из трех чередующихся кластеров $(SrMgGe)(Sr_2Mg_2Ge_2)(SrMgGe)$, и тример В, состоящий из трех чередующихся кластеров $(Mg_2Ge)(Sr_2Mg_2Ge_2)(Mg_2Ge)$ (рис. 2).

Последовательность самосборки кристаллической структуры — следующая.

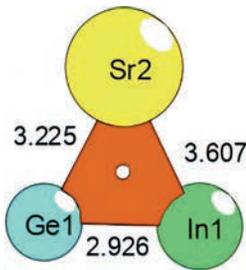
Образование первичной цепи S_3^1 происходит при связывании тримеров А с тримерами В в направлении оси Y с индексом связанности $Pc = 8$ с участием атомов спейсеров Ge2 (рис. 3).

Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ в направлении оси X (рис. 4).

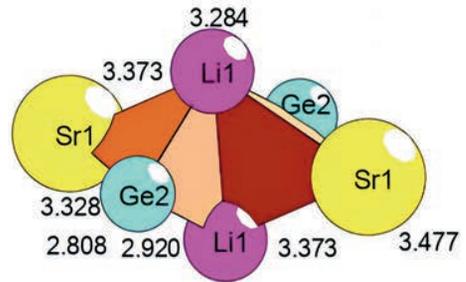
Образование каркаса S_3^2 происходит при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Z.

Таблица 3. $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -*oP52*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, 4 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

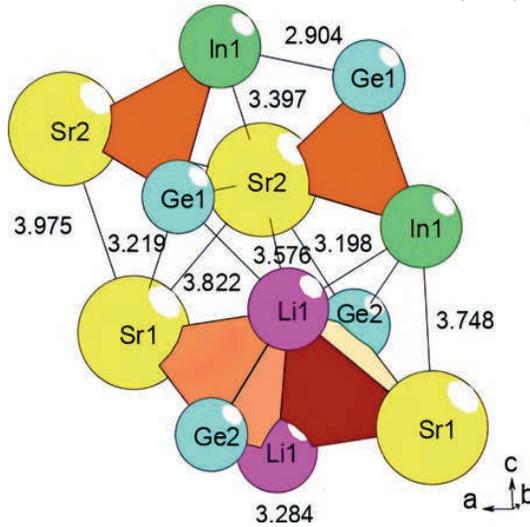
2 структурные единицы	4 структурные единицы
Ge3(1)(1@9) Sr1(1)(1@16)	Ge1(0)(1) Ge3(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(0)(1)
Ge4(1)(1@9) Sr2(1)(1@17)	Ge1(0)(1) Ge3(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@9)
Mg1(1)(1@12) Ge3(1)(1@9)	Ge1(1)(1@9) Ge3(0)(1) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@9)
Mg4(1)(1@12) Ge1(1)(1@9)	Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge4(0)(1) Ge5(1)(1@9)
Sr1(1)(1@16) Sr2(1)(1@17)	Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(0)(1)
3 структурные единицы	Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@9)
Ge1(1)(1@9) Ge5(0)(1) Sr3(1)(1@14)	
Ge1(1)(1@9) Ge5(1)(1@9) Sr3(1)(1@14)	
Ge2(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@9)	
Mg1(1)(1@12) Mg4(1)(1@12) Ge2(0)(1)	
Mg1(1)(1@12) Mg4(1)(1@12) Ge2(1)(1@9)	
Mg5(1)(1@12) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@9)	



$K3 = 0@SrInGe$



$K6 = 0@Sr_2Li_2Ge_2$



$K6 + 2K3$

Рис. 5. $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*. Кластерные прекурсоры.

Кристаллическая структура $Sr_2LiInGe_2-oP24$

Определены структурные единицы в виде сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@Sr_2Li_2Ge_2$, с центром в позиции 4a и симметрией -1 , и колец $K3 = 0@SrInGe$, с центром в позиции 8d (0.20, 0.58, 0.23) (рис. 5).

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры с участием супракластеров-тримеров $A = K6 + 2 K3$ (рис. 5).

Последовательность самосборки кристаллической структуры — следующая.

Самосборка первичных цепей S_3^1 происходит в результате связывания супракластеров-тримеров $A = K6 + 2 K3$ с индексом связывания $Pc = 8$ в направлении оси X (рис. 6).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании цепей $S_3^1 + S_3^1$ в направлении оси Z (рис. 6).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y.

Кристаллическая структура $Sr_2Mg_2Ge_2-oP12$

Для кристаллической структуры интерметаллида $Sr_2Mg_2Ge_2-oP12$ установлена самосборка с участием сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(Sr_2Mg_2Ge_2)$ с симметрией -1 и центром в частной позиции 4b (0, 0, 0.5) (рис. 7).

Последовательность самосборки кристаллической структуры — следующая.

Образование первичной цепи S_3^1 происходит при связывании кластеров $K6$ с индексом связанности $Pc = 6$ (рис. 7).

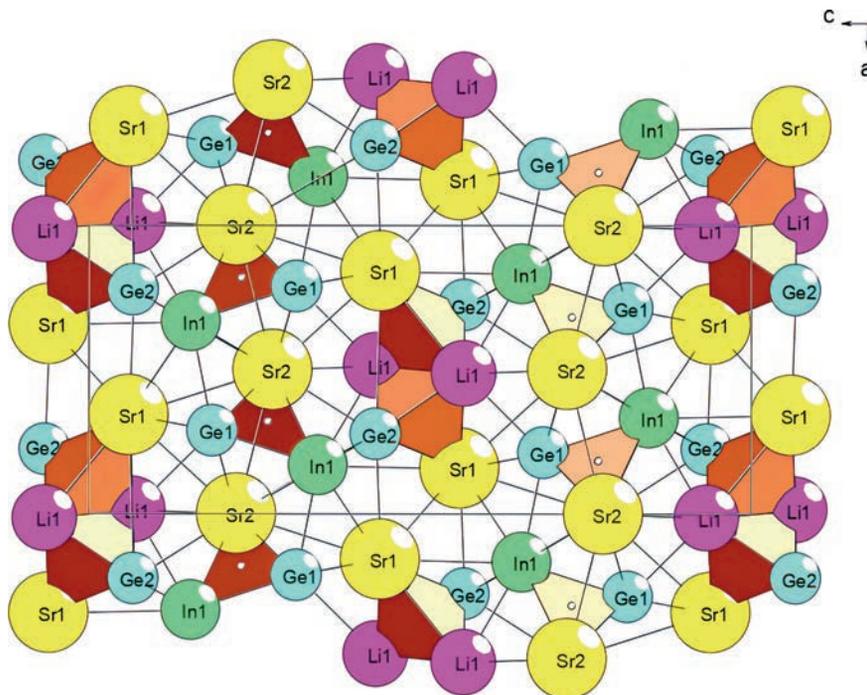


Рис. 6. $Sr_2LiInGe_2-oP24$. Слой S_3^2 .

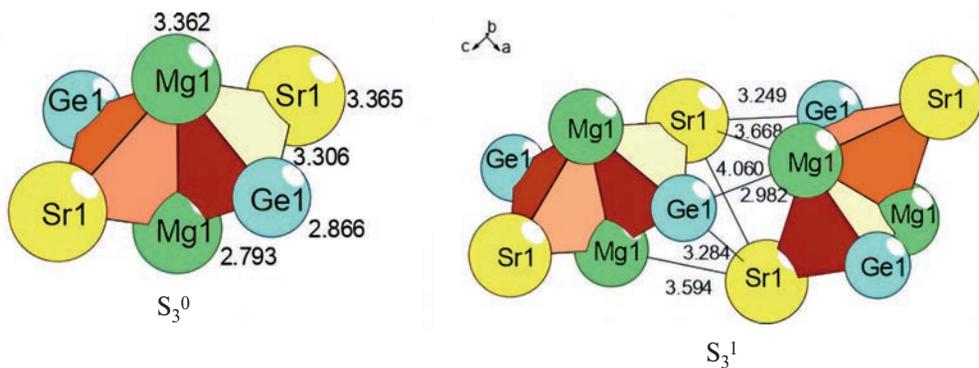


Рис. 7. $Mg_2Sr_3Ge_2$ -oP12. Кластерные прекурсоры.

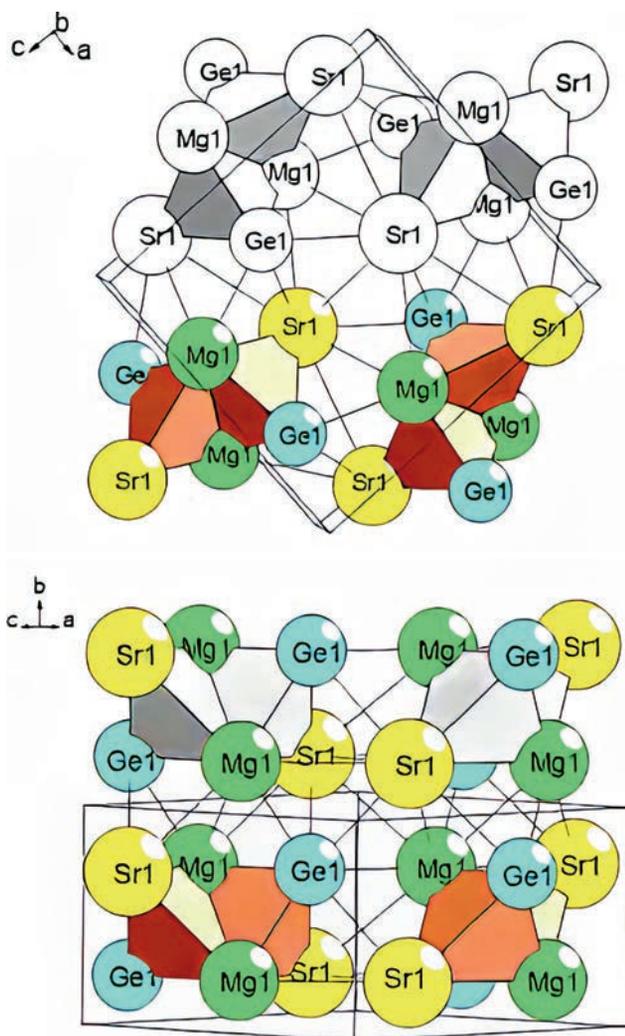


Рис. 8. $Sr_2Mg_2Ge_2$ -oP12. Слои S_3^2 (две проекции).

Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ с индексом связанности $Pc = 6+6+1 = 13$ (рис. 8).

Образование каркаса S_3^3 происходит при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров с использованием метода разложения в 3D атомной сетке соединений на кластерные структуры (пакет программ TorosPro). Для $Sr_{12}Mg_{20}Ge_{20}$ -*oP52* рассматривается самосборка кристаллической структуры с участием структурных инвариантов в виде сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(Sr_2Mg_2Ge_2)$ и в виде тройных колец $K3 = 0@3(SrMgGe)$ и $K3 = 0@3(Mg_2Ge)$, образующих супраполиэдрический кластер-тример А из трех кластеров $(SrMgGe)(Sr_2Mg_2Ge_2)(SrMgGe)$ и тример В из трех кластеров $(Mg_2Ge)(Sr_2Mg_2Ge_2)(Mg_2Ge)$. Для кристаллической структуры $Sr_2LiInGe_2$ -*oP24* определены каркас-образующие полиэдры в виде сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(Sr_2Mg_2Ge_2)$ и тройные кольца $K3 = 0@SrInGe$. Для кристаллической структуры $Sr_2Mg_2Ge_2$ -*oP12* определены каркас-образующие полиэдры в виде сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(Sr_2Mg_2Ge_2)$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде первичная цепь → слой → каркас.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inorganic* crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. *Pearson's* Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Merlo F, Pani M., Fornasini M.L. RMX compounds formed by alkaline earths, europium and ytterbium. III. Ternary phases with $M = Mg, Hg$ and $X = Si, Ge, Sn, Pb$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. V. 196. P. 145–148.
4. Eisenmann B., Schaefer H., Weiss A. Der Uebergang vom "geordneten" Anti-Pb Cl₂-Gitter zum Anti-Pb F Cl- Gitter: Ternaere Phasen A B X der Erdalkalimetalle mit Elementen der 4. Hauptgruppe (A=Ca, Sr, Ba; B=Mg; X=Si, Ge, Sn, Pb) // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1972. V. 391. P. 241–254.
5. *Yoo Tae-Soo, Bobev S.* Dytterbium(II) lithium indium(III) digermanide, $Yb_2LiInGe_2$ // *Acta Crystallographica E. Structure Reports Online* 2010. V. 66. P. i43.

6. *Mao J.-G., Xu Z.-H., Guloy A.M.* Synthesis and crystal structure of $Ae_3LiInGe_2$ ($Ae=Ca, Sr$): new Zintl phases with a layered silicate-like network // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 4472–4477.
7. *Xie Qinxing, Nesper R.* Structural and electronic characterizaion of Eu_2LiSi_3 , Eu_2LiGe_3 and $Eu_{(x)}Sr_{(2-x)}LiGe_3$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 1743–1751.
8. *Zuercher F., Nesper R.* Crystal structure of hexabarium pentamagnesium trilitiumdodecagermanide, $Ba_6Mg_{4.9}Li_{3.1}Ge_{12}$ // *Zeitschrift fuer Kristallographie — New Crystal Structures.* 2001. V. 216. P. 505–506.
9. *You Tae-Soo, Bobev S.* cis-trans Germanium chains in the intermetallic compounds $A Li(1-x)In(x)Ge_2$ and $A_2(Li(1-x)In(x))_2Ge_3$ ($A=Sr, Ba, Eu$) — experimental and theoretical studies // *Journal of Solid State Chemistry.* 2010. V. 183. P. 2895–2902.
10. *Remennik S., Xu Chun Jie, Brant R., Meshi L., Shechtman D.* Crystal structure of a new quaternary Mg-Zn-Ca-Li phase // *Intermetallics.* 2012. V. 22. P. 62–67.
11. *Todorov I., Sevov S.C.* Synthesis and characterization of $Na_2Ba_4Ga_2Sb_6$ and $Li_{13}Ba_8GaSb_{12}$ // *Zeitschrift fuer Kristallographie.* 2006. V. 221. P. 521–526.
12. *Zuercher F., Nesper R.* Crystal structure of dodecastrontium octadecamagnesium dilithiumeicosagermanide, $Sr_{12}Mg_{17.9}Li_{2.1}Ge_{20}$ // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 1999. V. 214. P. 411–412.
13. *Zuercher F., Nesper R.* Crystal structure of octacalcium dimagnesium monolithium octasilicide $Ca_8Mg_{2.0}Li_{1.0}Si_8$ and octacalcium dimagnesium monolithiumoctagermanide $Ca_8Mg_{1.82}Li_{1.18}Ge_8$ // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 2001. V. 216. P. 507–509.
14. *Makongo Julien P.A., You Tae-Soo, He Hua, Suen Nian-Tzu, Bobev S.* New lithium-containing pnictides with 1-d infinite chains of supertetrahedral clusters: synthesis, crystal and electronic structure of $Ba_4Li_2Cd_3Pn_6$ ($Pn = P, As$ and Sb) // *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014. V. 2014. P. 5113–5124.
15. *Ilyushin G.D.* New Cluster Precursors — K5 Pyramids and K4 Tetrahedra — for Self-Assembly of Crystal Structures of $Mn_4(ThMn_4)(Mn_4)-tI26$, $Mn_4(CeCo_4)(Co_4)-tI26$, and $MoNi_4-tI10$ Families // *Crystallography Reports.* 2022. V. 67. P. 1088–1094.
16. *Shevchenko V.Y., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // *Structural Chemistry.* 2019. V. 30. P. 2015–2027.
17. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2022. Vol. 67. Issue 7. P. 1075–1087.
20. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

УДК 535.343 + 54–77, 54–78

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСЛАБЛЕНИЯ ИМИ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2024 г. Арбузов В. И.

*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации
им. Главного маршала авиации А.А. Новикова,
Россия, 196210, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, 38
e-mail: viarb@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.12.2023

Проведен анализ влияния химических элементов в составе оптических стекол на количественные характеристики ослабления ими рентгеновского и гамма-излучения. Предложена методика расчета массовых коэффициентов ослабления излучения (МКОИ) с энергией квантов от 0.2 до 3.0 МэВ для оксидов как компонентов стекол. Выявлены химические элементы и их оксиды в составе стекол, вносящие основной вклад в их значения линейного коэффициента ослабления излучения (ЛКОИ) с разной энергией квантов, E . В области энергий квантов от 0.2 до примерно 1.0 МэВ сильное влияние (в порядке его уменьшения) на значение ЛКОИ стекол оказывают такие оксиды, как PbO, Ta₂O₅, Gd₂O₃, La₂O₃, BaO, Sb₂O₃ (из-за малой концентрации его вклад в ЛКОИ стекол обычно пренебрежимо мал), CdO, Nb₂O₅, ZrO₂, Y₂O₃. Показано, что в области значений E от 0.2 до примерно 1.0 МэВ элементы (или их оксиды) могут сильно отличаться друг от друга по значениям МКОИ, а стекла разных составов — по значениям их ЛКОИ, тогда как при $E > 1.0$ МэВ и первые и вторые коэффициенты изменяются примерно одинаково при увеличении энергии квантов излучения.

Ключевые слова: бесцветные оптические стекла, радиационно-стойкие стекла, химические элементы в составе стекол, высокоэнергетическое фотонное ионизирующее излучение, массовый и линейный коэффициенты ослабления рентгеновского и гамма-излучения с разной энергией квантов химическими элементами, их оксидами и стеклами на их основе

DOI: 10.31857/S0132665124010041, EDN: SILBTO

ВВЕДЕНИЕ

Еще русско-японская война начала XX века показала, что армия, лишенная биноклей и других наблюдательных приборов, не может без больших потерь в живой силе вести боевые действия. У России своего производства оптического стекла — основы любого оптического прибора — не было, стекло закупалось за рубежом, в основном в Германии. Но с началом Первой мировой войны Россия лишилась возможности делать закупки оптических приборов и стекла для них в Германии. Поэтому в 1916 г. было принято решение начать в Петрограде, на территории Императорского фарфорового и стекольного завода, работы по созданию научной и технологической базы для производства отечественных оптических стекол

в интересах, прежде всего, оборонной промышленности. К этим работам были привлечены многие видные ученые и технологи того времени. 13 лет упорного труда принесли свои плоды: с 1927 г. наша страна перестала закупать за рубежом оптические стекла для военных нужд, а позднее — и для гражданского оптического приборостроения.

В последующие десятилетия в стране были разработаны десятки марок оптических стекол, вошедших в каталог «Бесцветное оптическое стекло» [1–3], созданы их радиационно-стойкие аналоги, сохраняющие приемлемую пропускающую способность при радиационных нагрузках до 10^5 Р (каталог стекол серии «100» [4]) и до 10^7 Р (каталог стекол серий «200» и «Н» [5]). При этом, в отличие от зарубежных каталогов стекол, отечественные бесцветные оптические и радиационно-стойкие стекла каждой марки (например, стекла К8, К108 и К208) являются оптическими аналогами, то есть характеризуются одинаковым ходом дисперсионной кривой зависимости показателя преломления от длины волны.

В работе [6] был выполнен расчет линейных коэффициентов ослабления, μ , рентгеновского и γ -излучения (ЛКОИ) для представительного ряда типовых оптических и радиационно-стойких стекол, наиболее часто используемых в оптических приборах, функционирующих как в обычных условиях, так и в радиационных полях. Значения ЛКОИ стекол для разных энергий квантов излучения, E , определялись по формуле:

$$\mu(E) = \sum \rho^* [\alpha_i^* (\mu_i(E)/\rho_i)], \quad (1)$$

где ρ — плотность стекла конкретной марки, α_i — полные массовые доли атомов каждого химического элемента, входящего в состав стекла (были рассчитаны автором по составам стекол [2, 4, 5]), $(\mu_i(E)/\rho_i)$ — значения их массовых коэффициентов ослабления излучения (МКОИ) в указанном диапазоне энергий [7]. Суммирование в (1) велось по всем типам химических элементов в составе стекла.

Было установлено, во-первых, что стекла-аналоги одной марки (к примеру, К8, К108 и К208, равно как и пары или тройки стекол-аналогов других марок) обладают практически одинаковыми значениями ЛКОИ во всем диапазоне изменения E и, во-вторых, что с ростом плотности стекол при переходе от одного стекла к другому их значения ЛКОИ возрастают. Далее, с учетом данных [8–11] в [6] было отмечено, что стекла с более высокой плотностью, а стало быть, и с более высокими значениями ЛКОИ, сильнее окрашиваются под действием рентгеновского или гамма-излучения, чем стекла с меньшей плотностью. Понятно, что это обстоятельство играет важную роль при выборе стекол для радиационно-стойких оптических приборов.

Надежная, хотя и не всегда полная информация о количественных характеристиках ослабления рентгеновского и гамма-излучения в литературе имеется только для отдельных типов стекол [6, 8, 12–15]. При этом для каждого стекла как целого она представлена в виде неких интегральных количественных характеристик без выявления вклада в них химических элементов из его состава. С учетом сказанного в рамках настоящей работы представлялось целесообразным установить роль элементного состава оптических стекол в формировании их ЛКОИ при разных энергиях квантов действующего на них высокоэнергетического фотонного ионизирующего излучения (ВФИИ), чтобы иметь возможность либо предсказывать, как поведет себя то или иное стекло с точки зрения ослабления (поглощения) ВФИИ, либо «конструировать» стекла новых составов.

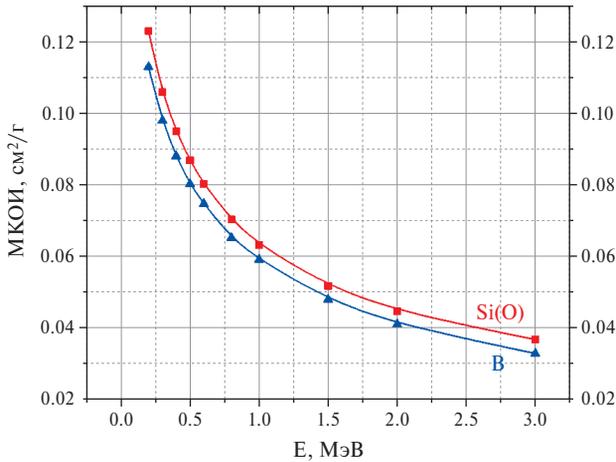


Рис. 1. Зависимость МКОИ кремния (кислорода) и бора от энергии квантов ВФИИ (по данным [7])

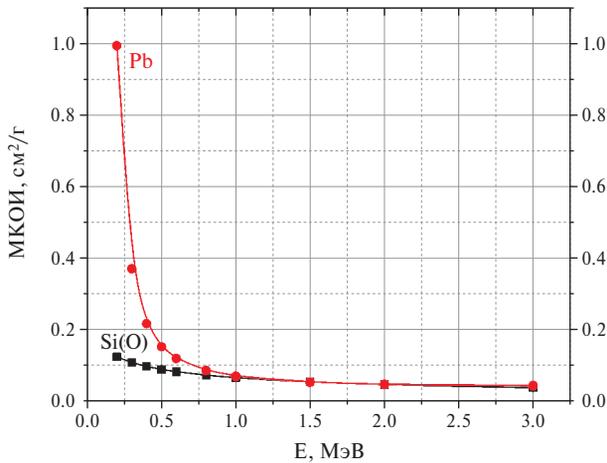


Рис. 2. Зависимость МКОИ свинца и кремния (кислорода) от энергии квантов ВФИИ (по данным [7])

Энергетическая зависимость массовых коэффициентов ослабления ВФИИ химическими элементами оптических стекол

В [6] значения ЛКОИ, μ , были рассчитаны для 48 марок избранных оптических и радиационно-стойких стекол кроновой и флинтовой групп с использованием массовых коэффициентов ослабления излучения (МКОИ) химических элементов в составе стекла (см. формулу 1). Число химических элементов в их составе было довольно ограниченным (не более 13: В, О, Na, Al, Si, P, K, Ca, Zn, Ba, Pb, As, Sb). При этом ход зависимости МКОИ от энергии квантов ВФИИ, E , для многих названных элементов (от бора до цинка — назовем эти элементы базовыми) был практически одинаковым в широком диапазоне энергий квантов ВФИИ. Сурьма же, барий и особенно свинец (табл. 1) демонстрировали более быстрое нарастание МКОИ при движении от примерно 1.0 МэВ в сторону более низких значений E . При этом концентрация сурьмы в стеклах, как и концентрация мышьяка, обычно крайне мала, поэтому их вклад в МКОИ элементов и в ЛКОИ стекол пренебрежимо мал.

Рис. 1 демонстрирует эти зависимости, построенные по данным [7], для бора и кремния. Кривая для кислорода практически совпадает с таковой для кремния (на рис. 1 это обозначено как Si (O)), а кривая для фосфора, будь она показана на рис. 1, располагалась бы между ними (см. табл. 1). Видно, что различия в приведенных кривых на рис. 1 незначительны: у бора значения МКОИ чуть ниже, чем у поименованных выше элементов. Однако при замене бора на свинец кривые МКОИ при разных значениях E у свинца и кремния (кислорода, фосфора и т.д.) сильно различаются в области энергий от 0.2 до примерно 1.0 МэВ (рис. 2). Что же касается области энергий, превышающих 1.0 МэВ, то из рис. 2 видно, что свинец ведет себя в ней практически так же, как и кремний (кислород, фосфор и т.д.).

Методика расчета массовых коэффициентов ослабления ВФИИ оксидами — компонентами оптических стекол

Поскольку значения ЛКОИ в [6] были определены лишь для ряда оптических стекол, представлялось целесообразным ознакомиться с элементными составами всей номенклатуры оптических стекол, прежде чем приступать к расчету их ЛКОИ (а такая задача стоит). И тут выяснилось, что число химических элементов для случая полной номенклатуры оптических стекол достигает 25. Перечислим те элементы, которые не представлены в табл. 1: H, Mg, F, Ni, Ge, Zr, Cd, As, Y, Nb, Sb, La, Gd, Ta. При этом у каждого из них своя зависимость МКОИ от энергии квантов ВФИИ (табл. 2). Однако, поскольку составы оптических стекол обычно указываются массовыми процентами оксидов (реже фторидов), следовало определить энергетические зависимости МКОИ этих соединений (табл. 3). В этом случае ЛКОИ того или иного стекла будет равен сумме произведений массовых долей (b_i) оксидов (фторидов) на значения их МКОИ $[(\mu_i(E)/\rho_i)_{\text{окс}}]$, умноженной на плотность стекла:

$$\mu = \sum [b_i * (\mu_i(E)/\rho_i)_{\text{окс}}] * \rho. \quad (2)$$

Значения МКОИ оксидов (фторидов) в уравнении 2 определялись в виде суммы произведений массовых долей катионов (МДК) и кислорода (МДО) на значения их МКОИ (табл. 3).

Как следует из рис. 3, 4, в области энергий квантов ВФИИ от 0.2 до примерно 1.0 МэВ сильное влияние (в порядке его уменьшения) на значение ЛКОИ стекол оказывают такие оксиды, как PbO, Ta₂O₅, Gd₂O₃, La₂O₃, BaO, Sb₂O₃ (его вклад в ЛКОИ стекол обычно пренебрежимо мал), CdO, Nb₂O₅, ZrO₂, Y₂O₃. При этом следует отметить, что в составе некоторых стекол могут встречаться и 2, и 3 таких оксида в разных количественных соотношениях, поэтому ЛКОИ таких стекол в указанной области энергий квантов ВФИИ может быть достаточно высоким.

Понятно, что такие оксиды, как Ta₂O₅, Gd₂O₃, La₂O₃, CdO, гораздо реже используются в качестве компонентов оптических стекол, чем PbO (во флинтах) и BaO (в баритовых кронах и флинтах). Тем не менее для начала представляет интерес сопоставить вклады в ЛКОИ стекол таких оксидов, как PbO и BaO, с одной стороны, и, с другой стороны, оксида кремния как основного стеклообразователя оптических стекол (рис. 3).

Чтобы не перегружать рис. 3 дополнительной графической информацией, на нем не представлены кривые зависимости МКОИ от энергии квантов ВФИИ для двух других классических оксидов-стеклообразователей, а именно для P₂O₅ и V₂O₃. Дело в том, что значения МКОИ для первого из них составляют 0.99, а для второго — 0.98 от значений МКОИ SiO₂ во всем диапазоне значений E . Иными словами, можно

Таблица 1. МКОИ (μ/ρ , $\text{см}^2/\text{г}$) базовых химических элементов [7] для производстве кронов и флинтгов

E , МэВ	$_{5}\text{B}$	$_{8}\text{O}$	$_{11}\text{Na}$	$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{19}\text{K}$	$_{20}\text{Ca}$	$_{30}\text{Zn}$	$_{56}\text{Ba}$	$_{82}\text{Pb}$
0,20	0,113	0,122	0,117	0,119	0,123	0,121	0,125	0,130	0,150	0,381	0,993
0,30	0,0980	0,106	0,102	0,102	0,106	0,103	0,105	0,108	0,109	0,177	0,369
0,40	0,0880	0,0952	0,0909	0,0917	0,0950	0,0923	0,0930	0,0959	0,0921	0,120	0,215
0,50	0,0802	0,0869	0,0831	0,0839	0,0868	0,0842	0,0847	0,0873	0,0825	0,0947	0,150
0,60	0,0747	0,0805	0,0770	0,0775	0,0802	0,0780	0,0784	0,0806	0,0755	0,0807	0,117
0,80	0,0652	0,0708	0,0676	0,0681	0,0703	0,0684	0,0687	0,0706	0,0658	0,0653	0,0840
1,0	0,0591	0,0636	0,0608	0,0612	0,0632	0,0614	0,0619	0,0636	0,0589	0,0566	0,0680
1,5	0,0479	0,0516	0,0498	0,0500	0,0517	0,0502	0,0505	0,0519	0,0480	0,0452	0,0508
2,0	0,0410	0,0444	0,0427	0,0431	0,0446	0,0434	0,0439	0,0451	0,0422	0,0403	0,0451
3,0	0,0328	0,0359	0,0348	0,0355	0,0367	0,0358	0,0365	0,0376	0,0361	0,0365	0,0416

Таблица 2. МКОИ (μ/ρ , $\text{см}^2/\text{г}$) [7] дополнительных химических элементов, используемых в производстве полной номенклатуры оптических стекол

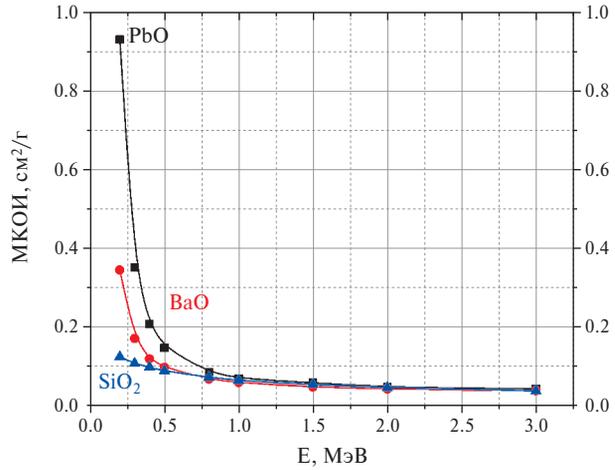
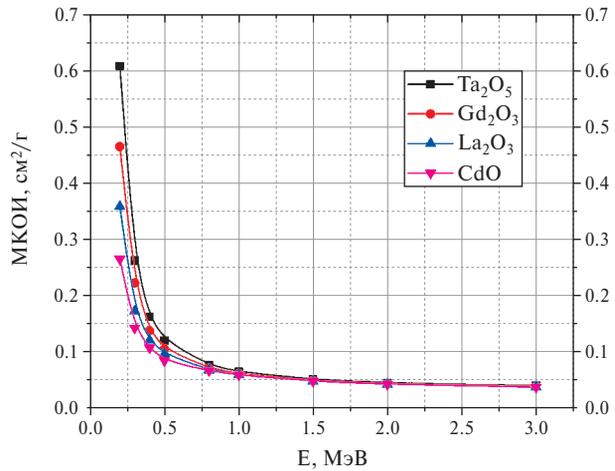
E , МэВ	$_{1}\text{H}$	$_{9}\text{F}$	$_{12}\text{Mg}$	$_{22}\text{Ti}$	$_{32}\text{Ge}$	$_{33}\text{As}$	$_{39}\text{Y}$	$_{40}\text{Zr}$	$_{41}\text{Nb}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{57}\text{La}$	$_{64}\text{Gd}$	$_{73}\text{Ta}$
0,20	0,1000	0,1160	0,1210	0,1240	0,1540	0,1580	0,1990	0,2080	0,2180	0,2850	0,3170	0,3990	0,5170	0,7160
0,30	0,0880	0,1000	0,1050	0,1010	0,1060	0,1090	0,1210	0,1230	0,1270	0,1470	0,1570	0,1830	0,2260	0,2960
0,40	0,0746	0,0900	0,0941	0,0886	0,0896	0,0900	0,0962	0,0970	0,0992	0,1080	0,1110	0,1240	0,1430	0,1760
0,50	0,0670	0,0824	0,0857	0,0804	0,0808	0,0803	0,0833	0,0845	0,0856	0,0884	0,0905	0,0967	0,1080	0,1270
0,60	0,0624	0,0761	0,0793	0,0743	0,0730	0,0732	0,0752	0,0753	0,0765	0,0777	0,0787	0,0824	0,0896	0,1020
0,80	0,0542	0,0669	0,0699	0,0651	0,0633	0,0635	0,0643	0,0645	0,0648	0,0648	0,0648	0,0663	0,0697	0,0759
1,0	0,0499	0,0602	0,0627	0,0585	0,0567	0,0567	0,0572	0,0572	0,0518	0,0573	0,0569	0,0572	0,0597	0,0632
1,5	0,0407	0,0488	0,0513	0,0478	0,0462	0,0462	0,0468	0,0465	0,0469	0,0462	0,0457	0,0460	0,0471	0,0489
2,0	0,0343	0,0422	0,0443	0,0416	0,0407	0,0407	0,0411	0,0412	0,0415	0,0410	0,0406	0,0407	0,0417	0,0433
3,0	0,0300	0,0342	0,0359	0,0349	0,0350	0,0352	0,0361	0,0362	0,0366	0,0366	0,0365	0,0369	0,0381	0,0399

Таблица 3. МКОИ (μ/ρ , $\text{см}^2/\text{г}$) оксидов (фторидов) для оптического стекловарения (по данным настоящей работы)

Оксид (фторид)	Молярная масса, г/моль	МДК/МДО (Отношение МД элементов)	μ/ρ , $\text{см}^2/\text{г}$, при E , МэВ:									
			0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0
MgO	40,30	0,603/0,397	0,1214	0,1054	0,0946	0,0862	0,0798	0,0702	0,0630	0,0515	0,0443	0,0359
CaO	56,08	0,715/0,285	0,1278	0,1074	0,0958	0,0873	0,0805	0,0707	0,0636	0,0518	0,0449	0,0371
SiO ₂	60,08	0,467/0,533	0,1224	0,1060	0,0953	0,0868	0,0804	0,0706	0,0629	0,0517	0,0445	0,0362
Na ₂ O	61,98	0,742/0,258	0,1183	0,1030	0,0920	0,0841	0,0779	0,0685	0,0615	0,0503	0,0432	0,0351
B ₂ O ₃	69,62	0,311/0,689	0,1192	0,1035	0,0932	0,0847	0,0787	0,0691	0,0623	0,0505	0,0434	0,0349
TiO ₂	79,90	0,599/0,401	0,1232	0,1030	0,0914	0,0830	0,0768	0,0674	0,0605	0,0493	0,0427	0,0353
ZnO	81,38	0,803/0,197	0,1445	0,1084	0,0928	0,0833	0,0765	0,0667	0,0598	0,0486	0,0426	0,0361
K ₂ O	94,20	0,830/0,170	0,1245	0,1052	0,0934	0,0851	0,0788	0,0690	0,0622	0,0507	0,0439	0,0364
KHF ₂	101,20	0,375/0,010/0,615	0,1192	0,1017	0,0910	0,0832	0,0785	0,0675	0,0607	0,0493	0,0910	0,0348
Al ₂ O ₃	101,96	0,529/0,471	0,1205	0,1039	0,0935	0,0853	0,0789	0,0693	0,0624	0,0508	0,0437	0,0357
GeO ₂	104,63	0,694/0,306	0,1442	0,1060	0,0914	0,0827	0,0753	0,0656	0,0588	0,0479	0,0418	0,0353
ZrO ₂	123,22	0,740/0,260	0,1856	0,1186	0,0966	0,0851	0,0767	0,0661	0,0588	0,0478	0,0420	0,0361
CdO	128,41	0,875/0,125	0,2647	0,1419	0,1064	0,0883	0,0781	0,0656	0,0581	0,0469	0,0415	0,0365
P ₂ O ₅	141,94	0,436/0,564	0,1216	0,1047	0,0941	0,0857	0,0794	0,0697	0,0627	0,0510	0,0439	0,0358
BaO	153,34	0,896/0,104	0,3438	0,1696	0,1174	0,0959	0,0807	0,0659	0,0573	0,0459	0,0407	0,0364
CeO ₂	172,12	0,814/0,186	0,3638	0,1744	0,1211	0,0970	0,0835	0,0677	0,0590	0,0471	0,0418	0,0372
As ₂ O ₃	197,81	0,757/0,243	0,1492	0,1083	0,0913	0,0819	0,0750	0,0653	0,0584	0,0475	0,0416	0,0353
PbO	223,20	0,928/0,072	0,9303	0,3500	0,2064	0,1455	0,1148	0,0836	0,0677	0,0508	0,0451	0,0412
Y ₂ O ₃	225,81	0,787/0,213	0,1826	0,1178	0,0960	0,0841	0,0763	0,0657	0,0585	0,0478	0,0418	0,0360
Nb ₂ O ₅	265,82	0,699/0,301	0,1891	0,1207	0,0980	0,0860	0,0777	0,0668	0,0595	0,0483	0,0424	0,0364
Sb ₂ O ₃	291,50	0,835/0,165	0,2848	0,1462	0,1085	0,0897	0,0790	0,0658	0,0583	0,0470	0,0412	0,0364

Таблица 3. Продолжение

Оксид (фторид)	Молярная масса, г/моль	МДК/МДО (Отношение МД элементов)	$\mu/\rho, \text{см}^2/\text{г}$, при $E, \text{МэВ}$:									
			0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0
La_2O_3	325,81	0,853/0,147	0,3582	0,1717	0,1198	0,0953	0,0821	0,0670	0,0581	0,0468	0,0412	0,0368
Gd_2O_3	362,50	0,868/0,132	0,4649	0,2221	0,1367	0,1044	0,0884	0,0698	0,0603	0,0477	0,0421	0,0378
Ta_2O_5	441,90	0,819/0,181	0,6085	0,2616	0,1614	0,1197	0,0981	0,0750	0,0635	0,0501	0,0435	0,0392
[F]	19	1,0	0,1160	0,1000	0,0900	0,0824	0,0761	0,0669	0,0602	0,0488	0,0422	0,0342

Рис. 3. Зависимость МКОИ PbO , BaO и SiO_2 от энергии квантов ВФИИ (по данным настоящей работы).Рис. 4. Зависимость МКОИ Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , La_2O_3 и CdO от энергии квантов ВФИИ (по данным настоящей работы).

считать, что зависимости МКОИ от энергии квантов ВФИИ для трех основных оксидов-стеклообразователей (SiO_2 , P_2O_5 и B_2O_3) практически совпадают друг с другом.

Как следует из табл. 3, при $E = 0.3 \text{ МэВ}$ значение МКОИ у PbO равно $0.3500 \text{ см}^2/\text{г}$, у BaO — $0.1696 \text{ см}^2/\text{г}$, а у SiO_2 — всего $0.1060 \text{ см}^2/\text{г}$ (при $E = 0.2 \text{ МэВ}$ эта разница оказывается еще более значимой: 0.9903 , 0.3438 и 0.1224 соответственно), тогда как начиная с диапазона энергий от 0.65 (кривые для BaO и SiO_2 на рис. 3) или от 1.15 МэВ (кривая для PbO) все три кривые с ростом E демонстрируют

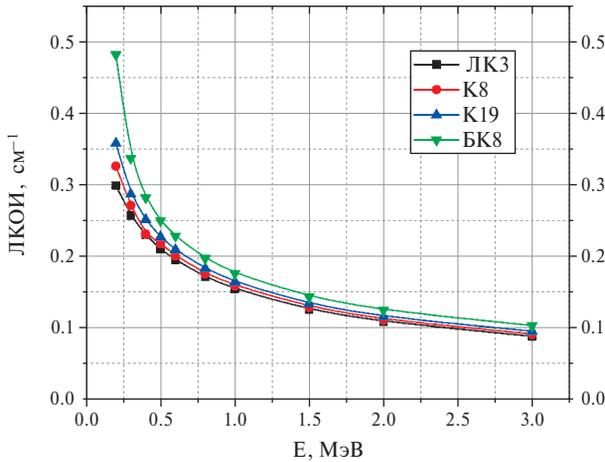


Рис. 5. Зависимость ЛКОИ стекол ЛК3, К8, К19 и БК8 от энергии квантов ВФИИ (по данным [6]).

достаточно близкие значения МКОИ. Это говорит о том, что в области энергий квантов ВФИИ, превышающих 1.0 МэВ, оптические стекла разных марок должны демонстрировать качественно одинаковый ход зависимости ЛКОИ от энергии квантов ВФИИ.

Понятно, что повышенным вкладом оксидов Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , La_2O_3 и CdO (рис. 4) в ЛКОИ стекол пренебрегать не следует, хоть он и меньше, чем у PbO . Из рис. 4 хорошо видно, что при $E > 1.0$ МэВ все 4 кривые практически совпадают друг с другом, как это наблюдается и на рис. 3 для PbO , BaO и SiO_2 . Далее по мере уменьшения повышенного вклада в ЛКОИ стекол в области энергий до 1 МэВ идут такие оксиды, как Nb_2O_5 , ZrO_2 и Y_2O_3 (табл. 3). Поэтому, зная полный оксидный состав того или иного оптического стекла, можно высказывать предположения о значениях его ЛКОИ и о влиянии на его значение тех или иных оксидов в его составе.

На рис. 5, 6 представлены кривые зависимостей ЛКОИ стекол кроновой группы от энергии квантов ВФИИ в диапазоне от 0.2 до 2.0 МэВ, построенные на основе данных работы [6]. Стекла для предстоящего анализа графиков на названных рисунках подбирались в порядке возрастания их плотности и, соответственно, показателей преломления. Видно, что три нижние кривые на обоих рисунках (для ЛК3, К8 и К19 на рис. 5 и БК10, ФК14 и ТК14 на рис. 6) идут достаточно близко друг от друга, а самые верхние кривые (для БК8 и СТК19 на рис. 5, 6 соответственно) — заметно выше. Эта разница хорошо объясняется, если учесть составы стекол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось выше, такие элементы, как В, О, Na, Al, Si, P, K, Ca и Zn, а соответственно и их оксиды, ведут себя в области энергий квантов ВФИИ, превышающих 1.0 МэВ, почти так же, как и оксиды с большей молярной массой. К ним, как отмечалось, относятся PbO , Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , BaO , Sb_2O_3 , CdO , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Y_2O_3 . Проанализируем с учетом этой информации составы стекол, представленных на рис. 5, 6.

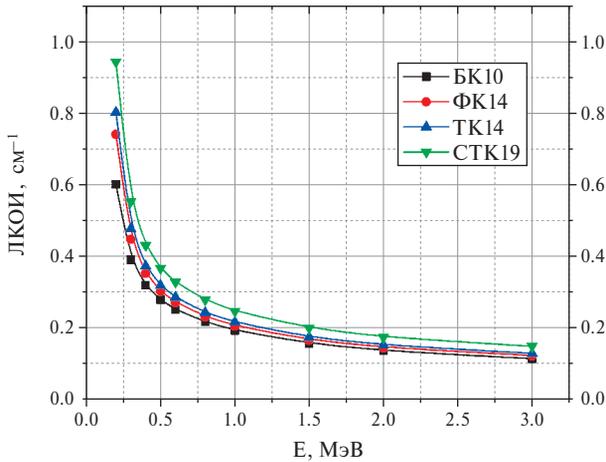


Рис. 6. Зависимость ЛКОИ стекол БК10, ФК14, ТК14 и СТК19 от энергии квантов ВФИИ (по данным [6]).

Состав стекла ЛК3 — самый простой, он представлен оксидами SiO_2 , B_2O_3 , K_2O и легким фтором [здесь и далее 16]. В стекле К8, кроме этих оксидов и оксида натрия, имеется 2.65 мас.% ВаО, поэтому в области энергий до 1.0 МэВ его ЛКОИ увеличивается быстрее при движении в сторону меньших энергий, чем ЛКОИ стекла ЛК3. В стекле К19 концентрация ВаО уже равна 5.57, а у стекла БК8—20.02 мас.%. Столь заметное увеличение концентрации ВаО в сравниваемых стеклах при переходе от К8 к К19 и БК8 как раз и вызывает более стремительный рост ЛКОИ стекол по мере уменьшения энергии квантов ВФИИ.

Что же касается составов стекол, графически представленных на рис. 6 (БК10, ФК14, ТК14 и СТК19), то они более сложные, чем у стекол ЛК3, К8, К19 и БК8 (рис. 5). Так, стекло БК10, кроме базовых оксидов, имеет в своем составе 2.19 мас.% РЬО и 21.30 мас.% Ва О. В стекле ФК14 наряду с тремя стеклообразующими оксидами SiO_2 , P_2O_5 и B_2O_3 и оксидом алюминия имеется 5.43 мас.% La_2O_3 и 36.13 мас.% Ва О. Стекло ТК14 имеет, кроме базовых оксидов кремния, бора, кальция и натрия, 45.30 мас.% ВаО, а вот стекло СТК19 при базовых оксидах кремния, бора, цинка и кальция обладает целым букетом оксидов со сравнительно высокими значениями МКОИ в низкоэнергетической области энергий квантов. В этот букет входят 36.40 мас.% La_2O_3 , 4.85 мас.% Ta_2O_5 и 5.90 мас.% Y_2O_3 . Именно эти сравнительно редко используемые в стекловарении оксиды, обладающие более высокой молярной массой, чем оксиды базовые, и обуславливают более высокие значения ЛКОИ стекол по мере перехода к излучению со все меньшими энергиями квантов.

Что же касается области энергий квантов ВФИИ от 1.0 до 3.0 МэВ, то, независимо от положения кривых (выше или ниже) на графиках (рис. 5, 6), все четыре кривых на каждом их них идут в этой области подобно друг к другу, о чем свидетельствуют значения отношений ЛКОИ при 1.0 МэВ к таковым при 3.0 МэВ. Это отношение для кривых рис. 5 примерно равно 1.74, а для кривых рис. 6 — 1.68.

А теперь посмотрим, как ведут себя графики зависимости ЛКОИ от E для флинтовых стекол ЛФ11, ЛФ5, Ф6, ТФ1 и ТФ3 (рис. 7).

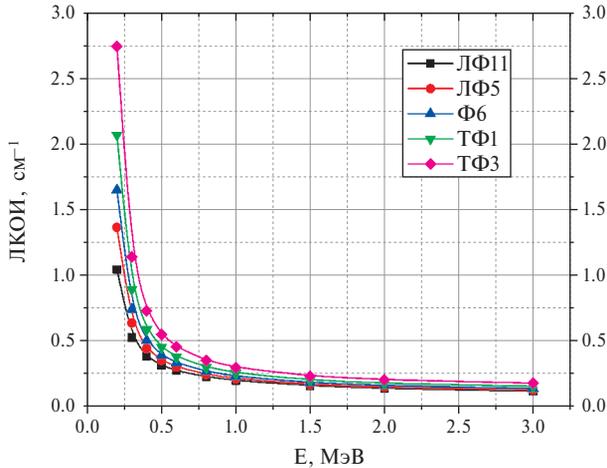


Рис. 7. Зависимость ЛКОИ стекол ЛФ11, ЛФ5, Ф6, ТФ1 и ТФ3 от энергии квантов ВФИИ (по данным [6]).

Их состав достаточно прост: все это стекла — калиево-(натриево-)свинцово-силикатной системы, кроме стекла ЛФ11, которое содержит еще 5.06 мас.% B_2O_3 , а концентрация PbO (мас.%) равна 27.55 (ЛФ11), 36.83 (ЛФ5), 43.50 (Ф6), 51.18 (ТФ1) и 55.41 (ТФ3).

Как и в случае стекол кроновой группы (рис. 5, 6), флинтвые стекла из указанного ряда были выбраны с нарастанием их плотности и показателей преломления. Расчеты отношений значений ЛКОИ при 1.0 МэВ к аналогичным значениям при 3.0 МэВ дают практически одно и то же число, близкое к 1.70 и к тем аналогичным значениям, которые наблюдались для стекол кроновой группы. Это означает, во-первых, что в области энергий квантов, превышающих 1.0 МэВ, кривые энергетических зависимостей ЛКОИ на рис. 7 подобны друг другу и отличаются друг от друга только разными величинами ЛКОИ сравниваемых флинтвых стекол, а во-вторых, что эти зависимости у кроновых и флинтвых стекол практически одинаковы.

А что же касается области энергий квантов от 1.0 до 0.2 МэВ, то из рис. 7 хорошо видно, что по мере уменьшения энергии квантов ВФИИ графики зависимости ЛКОИ от E тем круче устремляются вверх, чем выше концентрация оксида свинца в названных флинтвых стеклах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ влияния химических элементов на характеристики ослабления рентгеновского и гамма-излучения оптическими стеклами. Установлено, что по этим характеристикам названные элементы в составе оптических стекол можно разделить на 2 группы. В первую группу входят В, О, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Zn со сравнительно слабой зависимостью названных характеристик от энергии квантов излучения, E . Вторая группа представлена такими элементами, как Ge, Y, Zr, Nb, Cd, Ba, La, Gd, Ta, у которых характеристики ослабления излучения сильно зависят от E .

Произведен расчет массовых коэффициентов ослабления излучения (МКОИ) со значениями E от 0.2 до 3.0 МэВ для оксидов названных элементов как компонентов стекол.

Показано, что в области энергий квантов от 0.2 до примерно 1.0 МэВ сильное влияние (в порядке его уменьшения) на значение линейного коэффициента ослабления излучения (ЛКОИ) стекол оказывают такие оксиды, как PbO, Ta₂O₅, Gd₂O₃, La₂O₃, BaO, CdO, Nb₂O₅, ZrO₂, Y₂O₃. При этом если в области значений E от 0.2 до примерно 1.0 МэВ элементы (или их оксиды) сильно отличаются друг от друга по значениям МКОИ, а стекла разных составов — по значениям их ЛКОИ, то при $E > 1.0$ МэВ и МКОИ, и ЛКОИ изменяются сравнительно слабо и примерно одинаково при увеличении E .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бесцветное* оптическое стекло: Каталог / Под редакцией Г. Т. Петровского. М.: Дом оптики, 1990. 133 с.
2. *Отраслевой стандарт* ОСТ 3-4888-80 «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».
3. *Каталог СССР / DDR* «Оптическое стекло / Optisches Glass».
4. *Отраслевой стандарт* ОСТ 3-4391-81 «Стекло оптическое серии 100. Синтетический состав».
5. *Отраслевой стандарт* ОСТ 3-1768-73 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Синтетический состав».
6. *Арбузов В.И.* Количественные характеристики ослабления рентгеновского и гамма-излучения оптическими стеклами // *Оптический журнал*. 2014. Т. 81. № 12. С. 46–55.
7. *Сторм Э., Израэль Х.* Сечения взаимодействия гамма-излучения: Справочник. М.: Атомиздат, 1973. 256 с.
8. *Арбузов В.И.* Основы радиационного оптического материаловедения: Учеб. пособие. СПб.: Изд. СПбГУИТМО, 2008. 284 с.
9. *Руководящий* технический материал РТМ 3–996–77 «Стекло оптическое бесцветное. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению. Справочные данные».
10. *Руководящий* технический материал РТМ 3–48–70 «Стекло оптическое серии 100. Радиационно-оптическая устойчивость к гамма-излучению».
11. *Отраслевой стандарт* ОСТ 3–51–70 «Стекло оптическое серии 200 и Н. Радиационно-оптическая устойчивость».
12. *Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Леко Н.А., Орлов Н.Ф.* Действие излучений на неорганические стекла. М.: Атомиздат, 1968. 241 с.
13. *Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Ланда Л.М.* Радиационные эффекты в стеклах. М.: Энергоиздат, 1982. 184 с.
14. *Бреховских С.М., Тюльнин В.А.* Радиационные эффекты в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 193 с.
15. *Леко В.К., Мазурин О.В.* Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.
16. *ОСТ 3–4888–80* «Стекло оптическое бесцветное. Синтетический состав».

УДК: 666.1.001.5; 54.03

ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ СТЕКОЛ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2024 г. Тверьянович Ю. С.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2023

Предложен метод расчета температурной зависимости микротвердости стекол в интервале температур от абсолютного нуля до температуры размягчения. Согласно модели, положенной в основу расчета, стекло переходит в пластическое состояние не только под действием температуры, но и под действием механических напряжений выше критической величины, соответствующей микротвердости. Поэтому при одновременном воздействии этих двух факторов стекло переходит в пластическое состояние в том случае, если сумма термической и механической энергии сетки стекла превышает критическую величину. Предложенный метод расчета опробован на примере органического стекла и двух наиболее важных для практики оксидных стекол: плавленного кварца и промышленного щелочно-силикатного стекла (soda lime silica glass).

Ключевые слова: стекла, микротвердость, температурная зависимость, теплоемкость, щелочно-силикатное стекло, кварцевое стекло, полистирол

DOI: 10.31857/S0132665124010058, **EDN:** SIINZJ

ВВЕДЕНИЕ

Стекла используются как оптические материалы, конструкционные материалы, могут совмещать эти функции, например в иллюминаторах глубоководных и летательных аппаратов. Они широко используются в области высоких технологий (запись информации, генерация и передача лазерного излучения) и т.д. Во всех случаях, кроме их функциональных свойств, важнейшее значение имеет прочность. Контакт стекла с другими предметами может привести к дефектам поверхности, оказывающим влияние не только на прочность изделий, но и на их оптические свойства. Поэтому важно иметь представление о поведении стекла при таком контакте. Возможность возникновения дефектов на поверхности стекла определяется его микротвердостью. Таким образом, микротвердость как мера сопротивления механическому воздействию на поверхность стекла является одним из важных механических свойств. Например, в работе [1] для описания процесса формирования трещин при механическом воздействии на стекла предложили модель, в которой величина ключевого параметра определяется, в частности, микротвердостью стекла (здесь и далее речь идет о микротвердости по Майеру, частным случаем которой является микротвердость по Виккерсу).

Учитывая важность такого параметра, как микротвердость, предпринимались многочисленные попытки связать ее величину с другими свойствами стекол, с их

химической структурой. В работе [2] отмечается, что микротвердость определяется средним координационным числом сетки стекла и энергией химических связей. Авторы [3] также отмечают связь микротвердости с химической структурой стекла, а именно указывают, что микротвердость стекла зависит от атомного радиуса образующих его элементов и плотности их упаковки. Авторы [4] на примере большого количества экспериментальных данных анализируют корреляции механических свойств стекол с такими параметрами химической структуры, как плотность упаковки атомов стекла, объемная плотность энергии химической связи атомов и связанная с ней температура размягчения.

Микротвердость определяется прочностью химических взаимодействий, формирующих сетку стекла, и их концентрацией. Эти же параметры определяют и температуру размягчения стекла. Это обстоятельство лежит в основе возможности сопоставления двух указанных свойств. Линейная взаимосвязь микротвердости (H) при комнатной температуре и температуры размягчения стекол (T_g) отмечается в большом количестве работ [5–10]. Причем эти работы посвящены не только халькогенидным стеклам [5, 6], но и другим группам стеклообразных материалов: оксидным стеклам [7, 8], органическим стеклам [9, 10]. Это указывает на общий характер взаимосвязи. Вместе с тем в [11, 12] отмечается, что более корректно рассматривать линейную взаимосвязь между H и приведенной температурой $T^* = \frac{T_g - T}{T_g}$, где T — температура, при которой произведено измерение микротвердости. При этом не следует забывать, что сама температура размягчения, подобно микротвердости, находится в прямой взаимосвязи со средним координационным числом атомов в сетке стекла (см., например, [13]).

Формование большинства стеклянных изделий происходит при повышенных температурах. Даже после формования изделия температура поверхности стекла может быть достаточно высокой, так что механические свойства его поверхности будут отличаться от свойств при комнатной температуре. Контакт стекла при повышенных температурах может иметь место со стальными валками, поверхностями формы и, возможно, мелкими частицами, прилипшими к формовочному или транспортировочному оборудованию [14, 15]. Стеклянные изделия также могут подвергаться воздействию как повышенных, так и пониженных температур во время эксплуатации. К немногочисленным исследованиям результатов механического воздействия на стекло при повышенных температурах относится работа [16], в которой исследовали эрозионное поведение натрий-кальций-силикатного стекла, подвергнутого воздействию частиц SiC, от комнатной температуры до 680°C.

Однако в работе [17] отмечается немногочисленность исследований температурной зависимости микротвердости стекол. Согласно авторам [18], несмотря на наличие множества исследований твердости различных силикатных и боратных стекол при комнатной температуре, изучение температурной зависимости микротвердости стекол даже для таких важных для практики стекол, как силикатные, проведено лишь в нескольких работах. Это обусловлено сложностью подобных измерений.

В этой связи особое значение приобретает развитие моделей, описывающих поведение микротвердости стекол в широком интервале температур. Одним из возможных направлений таких исследований является установление количественной взаимосвязи микротвердости и свойств стекол, для измерения которых существует развитая приборная база.

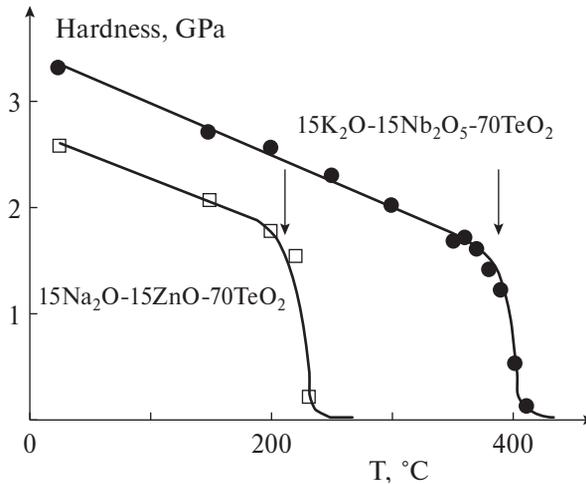


Рис. 1. Температурные зависимости микротвердости двух оксидных стекол [18]. Стрелками показана температура размягчения.

Имеющиеся в литературе температурные зависимости микротвердости стеклообразных материалов подчиняются общей закономерности. На рис. 1 приведены в качестве типичного примера температурные зависимости микротвердости двух оксидных стекол, построенные на основе результатов работы [18]. Аналогичные температурные зависимости микротвердости для других стекол представлены в работах, указанных в табл. 1. Они представляют собой линейные зависимости вплоть до температуры размягчения, которые сменяются резким падением микротвердости при дальнейшем повышении температуры. Экспериментальные результаты для температурных зависимостей микротвердости различных стекол обобщены в табл. 1. В ней указаны: вещество, температурный интервал проведенных измерений (ΔT), величина производной микротвердости по температуре (H') для линейного участка зависимости $H(T)$, значение микротвердости при температуре размягчения (H_g), температура размягчения стекла (T_g), температура перехода от линейного участка зависимости к резкому падению микротвердости (T_g^*) и ссылка на источник.

В табл. 1 представлены параметры температурных зависимостей микротвердости всех основных групп стеклообразных материалов: органических стекол, оксидных стекол, металлических стекол, халькогенидных стекол. Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. В то время как величина H_g изменяется в широких пределах, производная микротвердости по температуре (H') изменяется в узком диапазоне.

Модельные представления

Остановимся подробнее на понятии микротвердости. При ее измерении индентор приводится в контакт с поверхностью стекла. Под действием постоянной нагрузки он погружается в объем стекла. На начальном этапе погружения индентора стекло претерпевает пластическую деформацию. Таким образом, поведение стекла под индентором в начальный период измерения аналогично поведению стекла в пластическом состоянии. По мере погружения индентора площадь его опоры увеличивается, а напряжение, создаваемое в стекле, уменьшается.

Табл. 1. Параметры температурных зависимостей микротвердости различных стекол

№	Вещество	DT (K)	-H' (MPa/K)	H_g (MPa)	T_g (K)	T_g^* (K)	источник
1	Полистирол	150–300	1,25	80	370	-	[22]
2	Упругий эпоксидный компаунд	225–300	3,37	210	257	252	[19]
3	Кварцевое стекло	300–670	1,1	7400 \diamond	1480	-	[20]
4	Полиметилметакрилат	300–430	0,82	135	390	395	[21]
5	Полистирол	300–400	0,54	153	371	374	[21]
6	10K ₂ O-20WO ₃ -70TeO ₂	300–620	4,6	1300	617	594	[18]
7	Щелочно-силикатное стекло (SLSG)	300–870	6,6	2400	828	813	[18]
8	15Na ₂ O-15ZnO-70TeO ₂	300–510	4,5	1800	537	493	[18]
9	15K ₂ O-15Nb ₂ O ₅ -70TeO ₂	300–690	5,0	1500	648	660	[18]
11	As _{0,3} Se _{99,7}	300–330	10,1	220	308	309	[23]
12	Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	100–470	2,26	5300	590	-	[28,24]
13	Zr _{41,2} Ti _{13,75} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5}	300–570	2,46	5700	625	-	[27,24]
14	Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	100–570	2,08	4900	680	-	[25,26,24]
15	GeAsSe	300–623	0,87	1320	553	555	[29]
16	0,2PbO-0,6Bi ₂ O ₃ -0,2B ₂ O ₃	293–573	5,4	1700	523	505	[17]
17	0,2PbO-0,4Bi ₂ O ₃ -0,4B ₂ O ₃	293–650	5,6	2000	623	605	[17]
18	Щелочно-силикатное стекло (SLSG)	293–873	6,0	2800	823	780	[17]

Примечание. \diamond — результат экстраполяции.

При определенном напряжении упругое сопротивление стекла становится достаточным для удержания индентора. Пластическая деформация стекла завершена. Индентор перестает погружаться. Это значение напряжения, являющееся границей между пластическим и упругим поведением стекла, принимается за значение микротвердости. Аналогичное утверждение содержится и в [30]. Рассматривая измерение микротвердости, авторы отмечают, что критическая глубина внедрения индентора достигается, когда напряжение совпадает с пределом текучести материала, выше которого начинается пластическая деформация.

Важным является вывод, который можно сделать из вышесказанного: микротвердость можно рассматривать как напряжение перехода стекла в пластическое состояние.

Как известно, стекло переходит в пластическое состояние также и в результате воздействия температуры. Следовательно, при индентировании стекло переходит в пластическое состояние в результате суммарного действия механических напряжений и температуры. Для суммирования этих двух воздействий необходимо выбрать их общую меру. Общей универсальной мерой является энергия. Поэтому будем исходить из того, что стекло при индентировании переходит в пластическое состояние, если сумма тепловой энергии при некоторой температуре $T(Q)$ и энергии механического напряжения (w) превосходит критическую величину (W_s). Идея взаимосвязи температурных зависимостей микротвердости и тепло-содержания стекла была впервые сформулирована и апробирована на примере селена в [31].

На самом деле все обстоит несколько сложнее. Проводимое рассмотрение относится к температурному интервалу от абсолютного нуля до температуры

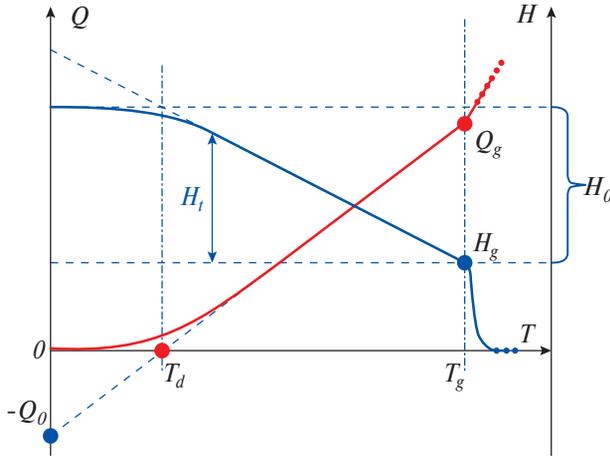


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости от температуры энергии тепловых колебаний решетки стекла: (Q) — красная линия и микротвердости (H) — синяя линия. Используемые обозначения пояснены в тексте.

размягчения стекла. Достижение температуры размягчения означает не переход в пластичное, размягченное в буквальном смысле этого слова состояние, а начало короткого переходного процесса от упругого состояния к пластическому. Именно поэтому различают температуру размягчения и температуру деформации стекла. При T_g , как видно на рис. 1, стекло имеет отличную от нуля микротвердость (H_g). Величина H_g индивидуальна для каждого конкретного стекла (см. табл. 1).

Введем следующие обозначения (см. рис. 2):

$$H(T_g) \equiv H_g; \quad H(T) \equiv H \equiv H_t + H_g. \quad (1)$$

Иными словами, температурную зависимость микротвердости при температурах ниже T_g будем представлять как сумму температурно независимой величины микротвердости при T_g (H_g) и слагаемого, зависящего от температуры H_t , где температура t изменяется в интервале от 0 К до T_g . При этом H_t изменяется от максимального значения (H_0) до нуля. В дальнейшем сосредоточим свое внимание на нахождении возможности определения температурной зависимости H_t .

Будем исходить из того, что микротвердость определяется сдвиговыми напряжениями. Действительно, в монографии [32] прямо указано, что микротвердость — это мера сопротивления сдвигу. В более поздней монографии [33] в разделе 9.3 указано, что среднее давление между индентором и образцом прямо пропорционально напряжению течения и что именно сдвиговая составляющая напряжения отвечает за пластическое течение. Согласно [30], микротвердость является мерой сопротивления деформациям сдвига в условиях изотропного сжатия.

Как известно, энергия механического напряжения сдвига (см., например, [34]) при механическом напряжении H в пересчете на объем моля стекла равна:

$$w_t = \frac{V \cdot H^2}{2G_t}, \quad (2)$$

где G_t — значение модуля сдвига при той же температуре, что и микротвердости $H = (H_t + H_g)$; V — объем моля стекла.

Согласно многочисленным литературным данным, модуль сдвига и микротвердость в некотором приближении пропорциональны друг другу. Так, в [35] показано, что для диборидов металлов выполняется соотношение $G = 8H$. В [36] указывается, что для силикатных стекол справедливо равенство $G = 5H_v$ (H_v – микротвердость по Виккерсу), для ковалентных кристаллов $G = 6.8H_v$, для металлических стекол $G = 6.9H_v$. Для силикатных окси-нитридных стекол $G = 4.66H_v$ [37], а для алюмосиликатных стекол $G = 6.06H_v$ [38]. Тогда выражение (2) можно переписать следующим образом:

$$w_t = \gamma V (H_t + H_g), \quad (3)$$

где $\gamma \equiv \frac{H}{2G}$ – величина, слабо изменяющаяся для группы близких по свойствам веществ.

Рассмотрим более подробно, как следует учитывать вклады энергии механического напряжения (w_t) и энергии тепловых колебаний (Q_t) в суммарную энергию, которая при значении W_s приводит к переходу стекла в пластическое состояние. Оба этих вклада будем рассчитывать на моль вещества. Предыдущее выражение позволяет определить механическую энергию деформации твердого тела вдоль одного из шести возможных направлений. Допустим, что эта энергия составляет, к примеру, половину от величины, необходимой для перехода к пластическому состоянию. Если такую же величину энергии деформации приложить в перпендикулярном направлении (или, тем более, в противоположном направлении), то это не означает, что стекло перейдет в пластическое состояние. Для перехода стекла в пластическое состояние необходимо механическое напряжение с нужной величиной энергии приложить вдоль определенного направления. Энергия же тепловых колебаний создает равные напряжения химических связей, как положительные, так и отрицательные вдоль трех независимых осей. Поэтому между энергией механических напряжений, приводящих стекло к пластическому состоянию при абсолютном нуле, и тепловой энергией, приводящей стекло к пластическому состоянию при отсутствии механических напряжений, существует следующее соотношение:

$$w_0 = \frac{1}{6} Q_g. \quad (4)$$

При этом $Q_t \equiv \int_0^T C_p(T) dT$,

где C_p – теплоемкость моля стекла.

Итак, запишем выражение для энергии перехода в пластическое состояние для трех случаев: произвольной температуры, температуры размягчения стекла и температуры, равной абсолютному нулю. При этом следует учесть (см. выше), что тепловая энергия распределяется между шестью направлениями деформации межатомных связей (сжатие и растяжение вдоль трех осей), в то время как механическое напряжение деформирует связи вдоль одного направления. Поэтому:

$$6\gamma V (H_t + H_g) + Q_t = Q_g + 6\gamma V H_g = 6\gamma V (H_0 + H_g)$$

или

$$6\gamma V H_t + Q_t = Q_g = 6\gamma V H_0. \quad (5)$$

Из первого равенства (5) получим:

$$H_t = \frac{Q_g - Q_t}{6\gamma V}, \quad (6)$$

Подставив выражение для Q_t из второго равенства (5), получим:

$$H_t = \frac{Q_g - Q_t}{Q_g} H_0. \quad (7)$$

Уравнения для расчета температурной зависимости микротвердости при температурах выше температуры Дебая

Для большинства стекол температура Дебая ниже комнатной температуры и тем более ниже T_g . Поэтому для высокотемпературной области существования стекла (для температур выше температуры Дебая) теплоемкость в некотором приближении можно считать независимой от температуры. Иными словами, справедливо приближенное равенство $Q_t \cong -Q_0 + C_p T$ (см. рис. 2). Из уравнения (6) получаем

$$H_t = \frac{C_p}{6\gamma V} (T_g - T). \quad (8)$$

Из уравнения (8), введя обозначение $\frac{Q_0}{C_p} \equiv T_d$ (см. рис. 2), получим:

$$H_t = \frac{T_g - T}{T_g - T_d} \cdot H_0. \quad (9)$$

Все изложенное иллюстрирует рис. 2.

Из уравнения (8) следует, что величина производной микротвердости по температуре (H') определяется теплоемкостью, мольным объемом и отношением микротвердости к модулю сдвига стекла. Все эти параметры слабо зависят от состава стекла. Отсюда становится понятна причина того, что величина H' в табл. 1 незначительно отличается для столь разных по своей природе групп стекол. Кроме того, становится ясным, что если производная H' примерно одинакова для всех стекол, то микротвердость стекла при комнатной температуре будет определяться в основном параметром H_g даже в случае предельно высокой температуры размягчения, намного превосходящей комнатную температуру. Это также хорошо видно из табл. 1.

Из изложенного ясно, что для расчета температурной зависимости микротвердости во всем температурном диапазоне существования стекла необходимо знать (см. уравнения 1 и 6) микротвердость при температуре размягчения, отношение микротвердости к модулю сдвига при комнатной температуре, мольный объем (или плотность) и температурную зависимость удельной теплоемкости (или энтальпии). Для температур выше температуры Дебая достаточно знать значение теплоемкости при комнатной температуре:

$$H' = -\frac{C_p}{6V} = -\frac{G \cdot C_p}{3V \cdot H}. \quad (10)$$

Примеры практического использования предложенных уравнений

Проверим применимость предложенного подхода на трех конкретных примерах. Во всех трех случаях для расчета температурной зависимости микротвердости $H(T)$ (см. уравнение (1)) рассчитывалась температурная зависимость H_t ,

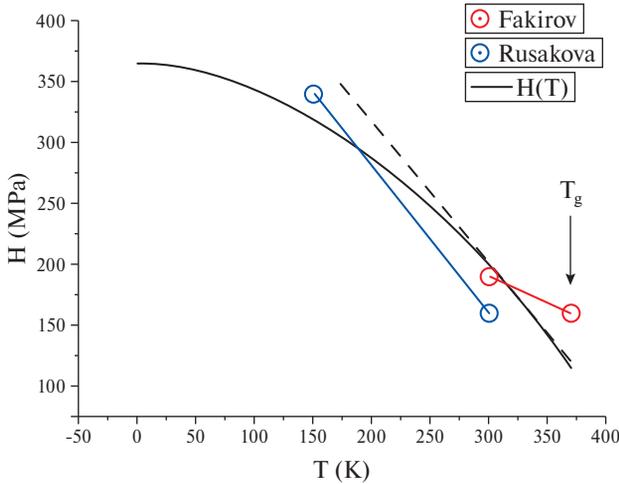


Рис. 3. Зависимость микротвердости polystyrene от температуры. Пунктирной линией нанесена рассчитанная по уравнению (10) для комнатной температуры производная микротвердости по температуре, сплошной линией — рассчитанная температурная зависимость микротвердости. Стрелка указывает температуру размягчения polystyrene. \circ — крайние точки экспериментальной линейной температурной зависимости микротвердости, полученной в [21]. \circ — крайние точки экспериментальной линейной температурной зависимости микротвердости, полученной в [22].

а параметр H_g варьировался с целью получения максимально возможного совпадения с литературными экспериментальными данными по температурной зависимости микротвердости. Из литературных данных по теплоемкости соответствующего стекла находилась температурная зависимость Q_t , включая значение параметра Q_g . Параметр H_0 из уравнения (7) рассчитывался с использованием литературных данных по отношению микротвердости к модулю сдвига и мольному объему (см. уравнение (5)).

В случае полистирола имеются экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости начиная с гелиевых температур [39]. Используя их, вычислили функцию $\frac{Q_g - Q_t}{Q_g}$ (уравнение (7)). Температурная зависимость Q_t получена интегрированием зависимости $C_p(T)$. Для расчета величины H' при комнатной температуре (пунктир на рис. 3) использованы экспериментальные данные по микротвердости [40] и модулю сдвига [41], а также данные по плотности и теплоемкости [42, 43]. Таким образом, найдена температурная зависимости H_t во всем температурном интервале от абсолютного нуля до T_g . Для построения зависимости $H(T)$ единственный свободный параметр H_g был выбран таким образом (см. выше), чтобы результат совпадал с уже упомянутыми выше литературными данными по температурной зависимости микротвердости полистирола [21, 22] (см. рис. 3).

Аналогичные расчеты были проведены для двух важнейших оксидных стекол. Речь идет о стеклообразном кварце, являющемся базовым компонентом всех силикатных стекол, а также о щелочно-силикатном стекле (soda — lime — silica glass — SLSG) — наиболее массово производимом промышленностью стекле.

Для расчета температурной зависимости микротвердости стеклообразного SiO_2 (см. рис. 4, а) литературные данные по теплоемкости были взяты из [44]. Эта обзорная работа содержит и все остальные необходимые для расчета

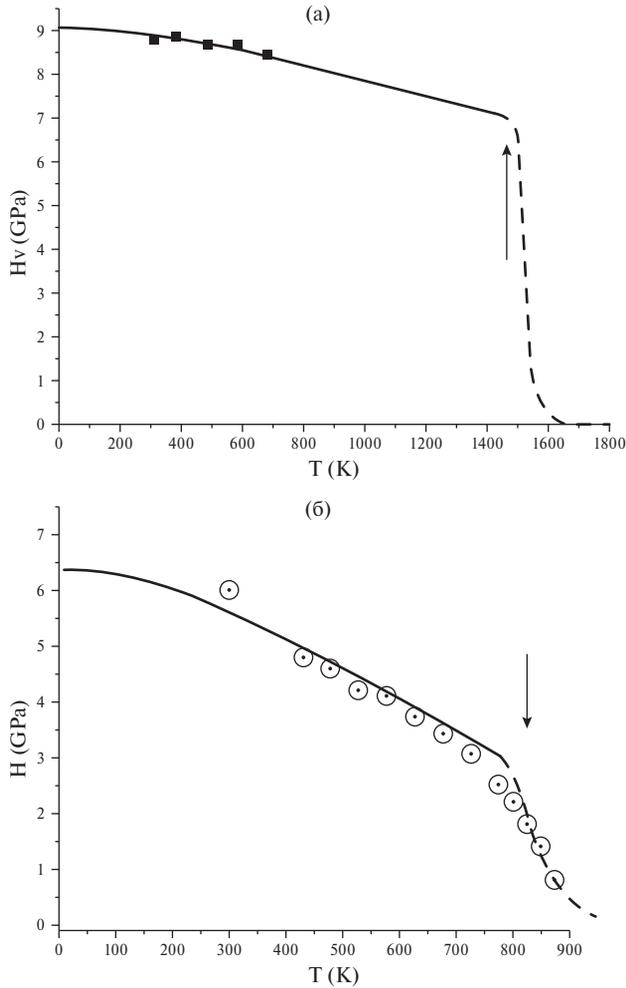


Рис. 4: а — температурная зависимость микротвердости кварцевого стекла. Точками указаны экспериментальные данные [46]; б — температурная зависимость микротвердости щелочно-силикатного стекла (soda — lime — silica — glass). Точками указаны экспериментальные данные [49]. Стрелкой отмечена T_g . Сплошная красная линия — рассчитанная температурная зависимость микротвердости, пунктирная — гипотетическое падение микротвердости выше температуры размягчения.

экспериментальные данные. Данные по температурной зависимости теплоемкости кварца и метод ее расчета также опубликованы в [45]. Результаты расчета были сопоставлены с данными по температурной зависимости микротвердости от комнатной температуры до 400°C , взятыми из работы [46].

При расчете температурной зависимости микротвердости щелочно-силикатного стекла (SLSG, рис. 4, б) данные по температурной зависимости теплоемкости взяты из работы [47]. Были также использованы экспериментальные данные по модулю сдвига и плотности [48]. Результаты расчета температурной зависимости микротвердости были сопоставлены с экспериментальными данными [49]. Близкие результаты по температурной зависимости микротвердости приведены в [50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель, согласно которой стекло переходит в пластическое состояние, если сумма тепловой энергии сетки стекла и механической энергии, созданной внешним механическим воздействием, превышает критическую величину. Предложенная модель позволила вывести уравнение, с помощью которого можно рассчитать температурную зависимость микротвердости стекла во всем температурном интервале его существования. Справедливость этого уравнений проверена на примере трех стекол. Одно из них является органическим стеклом — это полистирол. Второе — плавленый кварц, являющийся основным компонентом всех силикатных стекол. Третье стекло, щелочно-силикатное (SLSG), является наиболее массово производимым оксидным стеклом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook R.F., Pharr G.M. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 4. P. 787–817.
2. Guin J.-P., Rouxel T., Sangleboeuf J.-C. Hardness, Toughness, and Scratchability of Germanium-Selenium Chalcogenide Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 6. P. 1545–1552.
3. El-Zaidia M.M., El-Gohary Z.H., Abo-Ghazala M.S., Turky G.M., Rabea E.A. Mechanical Properties of Chalcogenide Optic Fiber Material Based Tellurium // IOSR Journal of Applied Physics. 2019. V. 11. № 1. P. 55–61.
4. Rouxel T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 10. P. 3019–3039.
5. Freitas J., Shimakawa K., Kugler S. Some remarks on the glass-transition temperature in chalcogenide glasses: a correlation with the microhardness ruben // Chalcogenide Letters. 2013. V. 10. № 1. P. 39–43.
6. Kugler S., Shimakawa K. Amorphous Semiconductors. Cambridge University Press. 2015. P. 147.
7. Balta-Calleja F.J., Sanditov D.S., Privalko V.P. Review: the microhardness of non-crystalline materials // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. № 21. P. 4507–4516.
8. Fakirov S. The Relationship Between the Microhardness and Glass Transition Temperature of Inorganic Glasses Compared with Polymeric Glasses // Int. J. Polymeric Mat. and Polymeric Biomaterials. 2005. V. 54. № 12. P. 1185–1189.
9. Fakirov S., Balta-Calleja F.J., Krumova M. On the Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Some Amorphous Polymers // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 1999. V. 37. № 13. P. 1413–1419.
10. Slouf M., Strachota B., Strachota A., Gajdosova V., Bertschova V., Nohava J. Macro-, Micro- and Nanomechanical Characterization of Crosslinked Polymers with Very Broad Range of Mechanical Properties // Polymers. 2020. V. 12. № 2951. 26 p.
11. Tveryanovich Yu.S. On the Correlation of the Microhardness and Softening Temperature for Chalcogenide Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2022. Vol. 48. No. 1. P. 72–74.
12. Tveryanovich Yu.S. The Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Chalcogenide Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2022. Vol. 48. № 4. P. 243–247.
13. Mitkova M., Wang Yu., Boolchand P. Dual Chemical Role of Ag as an Additive in Chalcogenide Glasses // Physical Review Letters. 1999. V. 83. № 19. P. 3848–3851.

14. *Varshneya A.K.* Fundamentals of inorganic glasses. San Diego. Academic Press. 1994. P. 187.
15. *Shelby J.E.* Introduction to glass science and technology. Cambridge, UK. The Royal Society of Chemistry. 1997. 188 p.
16. *Wiederhorn S.M., Hockey B.J.* Hot erosion of glass // *J. of Non-Cryst. Sol.* 1980. V. 38–39. № 1. P. 433–438.
17. *Watanabe T., Muratsubaki K., Benino Y., Saitoh H., Komatsu T.* Hardness and elastic properties of Bi₂O₃-based glasses // *J. of Materials Science.* 2001. V. 36. P. 2427–2433.
18. *Watanabe T., Benino Y., Ishizaki K., Komatsu T.* Temperature Dependence of Vickers Hardness for TeO₂-Based and Soda-Lime Silicate Glasses // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 1999. V. 107. № 12. P. 1140–1145.
19. *Fomenko L.S., Lubenets S.V., Natsik V.D., Prokhvatilov A.I., Galtsov N.N., Li Q.Q., Koutsos V.* Investigation of the low-temperature mechanical behavior of elastomers and their carbon nanotube composites using microindentation // *Fiz. Nizk. Temp.* 2019. V. 45. P. 663–672.
20. *Beake B.D., Smith J. F.* High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials // *Phil. Mag. A.* 2002. V. 82. № 10. P. 2179–2186.
21. *Fakirov S., Krumova M., Krasteva B.* On the temperature dependence of microhardness of some glassy polymers // *J. of Materials Science Letters.* 2000. V. 19. P. 2123–2125.
22. *Rusakova H.V., Fomenko L.S., Lubenets S.V., Natsik V.D.* Low-Temperature Features of the Micromechanical Properties of Polystyrene // *Fiz. Nizk. Temp.* 2019. V. 45. P. 1538–1548.
23. *Kasap S.O., Yannacopoulos S.* Mechanical and thermal properties of the glassy semiconductor chlorinated Se_{0.997}As_{0.003} used as an X-ray imaging material // *Can. J. Phys.* 1989. V. 67. P. 686–693.
24. *Keryvin V., Korimilli P.E., Gueguen Y., Sangleboeuf J.-C., Ramamurty U.* Temperature dependence of mechanical properties and pressure sensitivity in metallic glasses below glass transition // *Philosophical Magazine.* 2008. V. 88. № 12. P. 1773–1790.
25. *Vaillant M.L., Keryvin V., Rouxel T., Kawamura Y.* // *Scripta Mater.* 2002. V. 47. № 1. P. 19.
26. *Keryvin V., Bernard C., Sangleboeuf J.-C., Yokoyama Y., Rouxe T.* Toughness of Zr₃₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass for two oxygen levels // *J. Non-Cryst. Sol.* 2006. V. 352. № 26–27. P. 2863.
27. *Peker A., Johnson W.L.* A Highly Processable Metallic Glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5} // *Appl. Phys. Letters.* 1993. V. 63. P. 2342–2344.
28. *Donovan P.* Plastic flow and fracture of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ metallic glass under an indenter // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. P. 523–535.
29. *Le Bourhis E., Gadaud P., Guin J.-P., Tournier N., Zhang X.H., Lucas J., Rouxel T.* Temperature dependence of the mechanical behavior of a GeAsSe glass // *Scripta Materialie.* 2001. V. 45. P. 317–323.
30. *Calleja F.J.B., Sanditov D.S., Privalko V.P.* Review: the microhardness of non-crystalline materials // *Journal of Materials Science.* 2002. V. 37. P. 4507–4516.
31. *Shunbo W., Tver'yanovich Yu.S.* Relationship of Temperature Dependences of Microhardness and Enthalpy of Glass on the Example of Selenium // *Glass Physics and Chemistry.* 2023. V. 49. № 4. P. 336–339.
32. *Andrievskii R.A., Lanin A.G., Rymashevskii G.A.* Prochnost' tugoplavkikh soedinenii (Strength of Refractory Compounds). Moscow: Metallurgiya, 1974. 232 p.
33. *Fischer-Cripps A. C.* Introduction to Contact Mechanics. Second Edition. New York. Springer, 2007. 221 p.
34. *Gere J.M., Timoshenko S.P.* Mechanics of Materials. GB: Stanley Thornes, 1999. 913 p.
35. *Chung H.-Y., Weinberger M.B., Yang J.-M., Tolbert S.H., Kaner R.B.* Correlation between hardness and elastic moduli of the ultraincompressible transition metal diborides RuB₂, OsB₂, and ReB₂ // *Appl. Phys. Letters.* 2008. V. 92. № 261904.
36. *Rouxel T.* What we can learn from crystals about the mechanical properties of glass // *J. of the Ceramic Society of Japan.* 2022. V. 130. № 8. P. 519–530.

37. *Yamane M., Mackenzie J.D.* Vicker's Hardness of glass // *J. of Non-Cryst. Sol.* 1974. V. 15. № 2. P. 153–164.
38. *Ali S.* Properties and Hardness of Mixed Alkaline Earth Silicate Oxynitride Glasses // *Materials*. 2022. V. 15. P. 5022.
39. *Marti E., Kaisersberger E., Moukhina E.* Heat capacity functions of polystyrene in glassy and in liquid amorphous state and glass transition DSC and TMDSC study // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006. V. 85. № 2. P. 505–525.
40. *Katara R., Bajpai R., Datt S.C.* Microhardness of Blends of Polystyrene and Polymethyl methacrylate // *Polymer Testing*. 1991. V. 10. P. 139–143.
41. <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/polystyrene>
42. <https://polymerdatabase.com/polymers/polystyrene.html>
43. <https://srdata.nist.gov/JPCRD/jpcrd202.pdf>; <https://pubs.usgs.gov/of/1994/0671/report.pdf>
44. *Fanderlik I.* 4 — Physical and Chemical Properties of Silica Glasses // *Glass Science and Technology*. 1991. V. 11. P. 194–270.
45. *Sharp D.E., Ginther L.B.* Effect of Composition and Temperature on the Specific Heat of Glass // *J. of the Amer. Ceramic Society*. 1951. V. 34. № 9. P. 260–271.
46. *Beake B.D., Smith J.F.* High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials // *Phil. Mag. A*. 2002. V. 82. № 10. P. 2179–2186.
47. *Huang J., Gupta P.K.* Temperature dependence of the isostructural heat capacity of a soda lime silicate glass // *J. of Non-Cryst. Sol.* 1992. V. 139. P. 239–247.
48. *Cachiaras A., Gilde L., Swab J.J., Patel P.J., Quinn G.D.* Soda-Lime-Silicate Float Glass: A Property Comparison. US Army Research Laboratory. 2017. TR-8187.
49. *Watanabe T., Benino Y., Ishizaki K., Komatsu T.* Temperature Dependence of Vickers Hardness for TeO₂-Based and Soda-Lime Silicate Glasses // *J. of the Ceramic Society of Japan*. 1999. V. 107. № 1252. P. 1140–1145.
50. *Wilantewicz T.E., Varner J.R.* Vickers indentation behavior of several commercial glasses at high temperatures // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 281–298.

Информация об авторе:

Тверьянович Юрий Станиславович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4343-9817>.

УДК 535.3:666.11.002.3

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОРИСТОГО СТЕКЛА ОКСИДОМ ЦИНКА НА ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Саратовский А. С.^{1,2}, Гирсова М. А.¹, Анфимова И. Н.¹, Москалёв А. В.², Мотайло Е. С.², Антропова Т. В.¹

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 30.09.2023

После доработки 20.11.2023

Принята к публикации 24.11.2023

Разработана методика, и синтезированы наночастицы ZnO в пористых стеклах. Синтез проведен путем пропитки силикатных пористых стекол в водном растворе нитрата цинка и его последующего термоллиза. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных композитов. Изучена способность наночастиц ZnO, сформированных в пористом стекле, к выработке активных форм кислорода при УФ-облучении.

Ключевые слова: пористое стекло, ZnO, синглетный кислород, спектрально-люминесцентные свойства

DOI: 10.31857/S0132665124010067, **EDN:** S1ILDQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучению оксида цинка посвящено множество работ [1–7]. Наночастицы оксида цинка находят применение в приборостроении, для создания волоконно-оптических сенсоров [7], в медицине, для создания иммуносенсоров [8], применяются для решения экологических вопросов [9]. Большой интерес вызывают его высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства [1, 2]. Известно, что важную роль в фотокаталитических процессах и антибактериальной активности материалов играют химически активные соединения кислорода (reactive oxygen species, ROS) [9–15]. Фотокаталитические процессы протекают на поверхности полупроводниковых материалов, поэтому увеличение удельной поверхности способствует усилению фотокаталитических и бактерицидных свойств этих материалов. Например, в [15] было показано, что увеличение удельной площади поверхности композитов системы ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) приводит к усилению антибактериального эффекта и увеличению выработки синглетного кислорода. Это было достигнуто путем уменьшения размеров наночастиц оксида цинка за счет добавок, контролирующих рост наночастиц. Похожего эффекта можно добиться при применении пористых матриц, ограничивающих рост наночастиц внутри порового пространства. Известны различные мембраны, содержащие наночастицы,

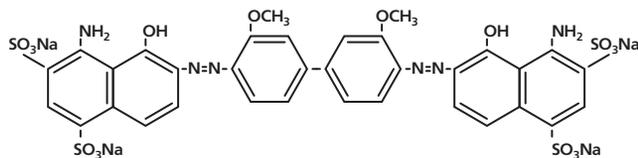


Рис. 1. Структура молекулы красителя Chicago Sky Blue.

создаваемые для очистки воды [16, 17]. Одним из известных типов таких матриц является силикатное пористое стекло [18], обладающее развитой пористой структурой, термостабильностью и химической устойчивостью.

Целью настоящей работы являлись синтез нанокompозитов на основе пористых стекол, содержащих наночастицы ZnO, и исследование их фотокаталитической активности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве матрицы для композита использовалось пористое стекло, обладающее общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеющее средний диаметр пор 25 нм [19] в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1 мм.

Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили методом его пропитки водным раствором нитрата цинка (реактив $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ марки ХЧ). После пропитки образцы подвергали двухстадийной термообработке в электрической печи в воздушной атмосфере (нагрев образца до 550°C с последующей изотермической выдержкой в течение 2 ч). Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитрата цинка с образованием ZnO и удаление газообразных продуктов.

Для изучения фазового и элементного состава синтезированных композитов применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV, Япония) и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA3, Чехия).

Для исследования фотокаталитической активности синтезированного композита «пористое стекло — ZnO» была использована стандартная методика по обесцвечиванию водного раствора красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich), ранее использовавшегося нами как модель загрязняющего вещества в воде в [9, 20]. Этот краситель широко применяется на практике и использовался в [21–23] в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталитических свойств

Таблица 1. Элементный состав композита «пористое стекло — ZnO»

Элемент	Вес. %	Атом. %	Оксид	Вес. %	Сигма вес. % оксида
O	56.34	67.35			
Na	0.68	0.56	Na_2O	0.95	0.05
Si	35.73	24.33	SiO_2	80.88	1.61
Zn	3.43	1.00	ZnO	4.57	0.10

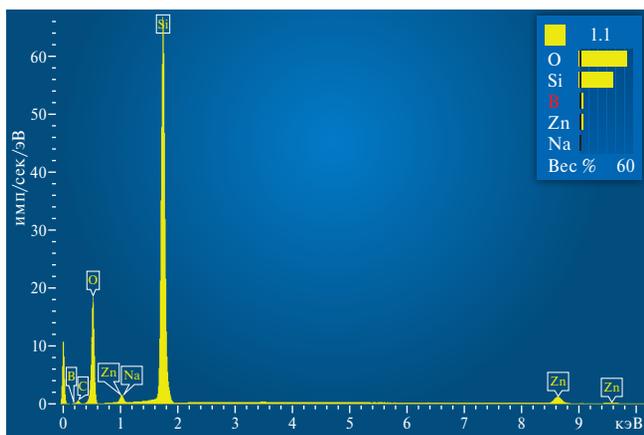


Рис. 2. ЭДС-спектр порошка пористого стекла, модифицированного ZnO.

различных материалов. Структура молекулы красителя приведена в [24] и показана на рис. 1. Молекулярный вес этого красителя составляет 992.8.

Образец в форме пластины помещали в кварцевую кювету с раствором красителя и подвергали облучению УФ-лампой с длиной волны излучения 365 нм. Плотность мощности УФ-излучения составляла 0.26 Вт/см². Длительность облучения составляла 60 мин. Фотокаталитическую активность оценивали по спектрам поглощения растворов красителя после облучения в сопоставлении с растворами без композитов. Спектры поглощения были измерены в диапазоне длин волн 200–800 нм на спектрофотометре СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр», Россия).

Для изучения фотокаталитических свойств композитов по выработке синглетного кислорода использовали установку, аналогичную описанной в [12]. Спектр

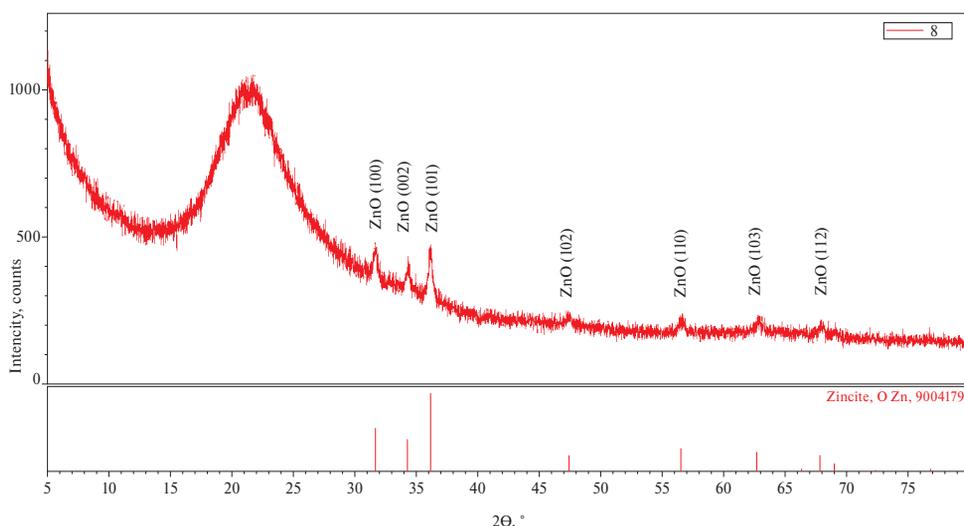


Рис. 3. Дифрактограмма пористого стекла, модифицированного ZnO.

фотолюминесценции композита «пористое стекло — ZnO» снимали при возбуждении светом с длиной волны 370 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения элементного состава основных компонентов синтезированного композита методом энергодисперсионного анализа приведены на рис. 2 и в табл. 1. На ЭДС-спектре (рис. 2) хорошо видны пики Si, O, Na, Zn. Эти данные подтверждают наличие ZnO и позволяют количественно оценить его содержание в композите (табл. 1).

На рис. 3 представлены данные рентгенофазового анализа композита «пористое стекло — ZnO». На приведенной дифрактограмме видны пики кристаллов, сформированных из наночастиц ZnO, имеющих структуру цинкита (JCPDS-9004179). Таким образом, показано, что использованный метод модификации пористого стекла путем пропитки раствором нитрата цинка с последующей термообработкой позволяет сформировать в пористом стекле микрокристаллические наночастицы ZnO.

При исследовании фотокаталитической активности синтезированных композитов было установлено отсутствие влияния УФ-облучения на поглощение раствора красителя без композита (рис. 4). Незначительные изменения в области максимума (618 нм) находятся в пределах погрешности измерения.

Рис. 5 демонстрирует влияние УФ-облучения на раствор исходного свежеприготовленного красителя (1), раствор красителя с композитом «пористое стекло — ZnO» после УФ-облучения в течение 60 мин (2), раствор красителя до УФ-облучения после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO» (в темноте при комнатной температуре) (3), раствор красителя после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO» и последующего УФ-облучения в течение 60 мин (4).

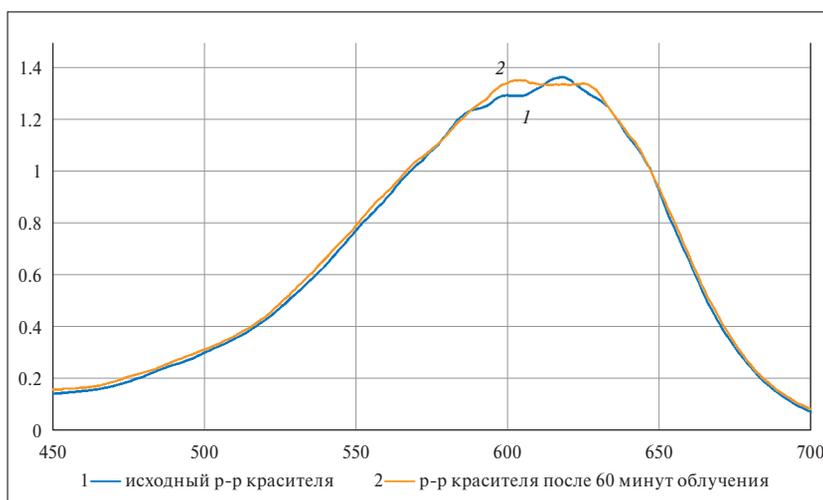


Рис. 4. Спектры поглощения (1) исходного свежеприготовленного раствора красителя и (2) раствора красителя после УФ-облучения в течение 60 мин.

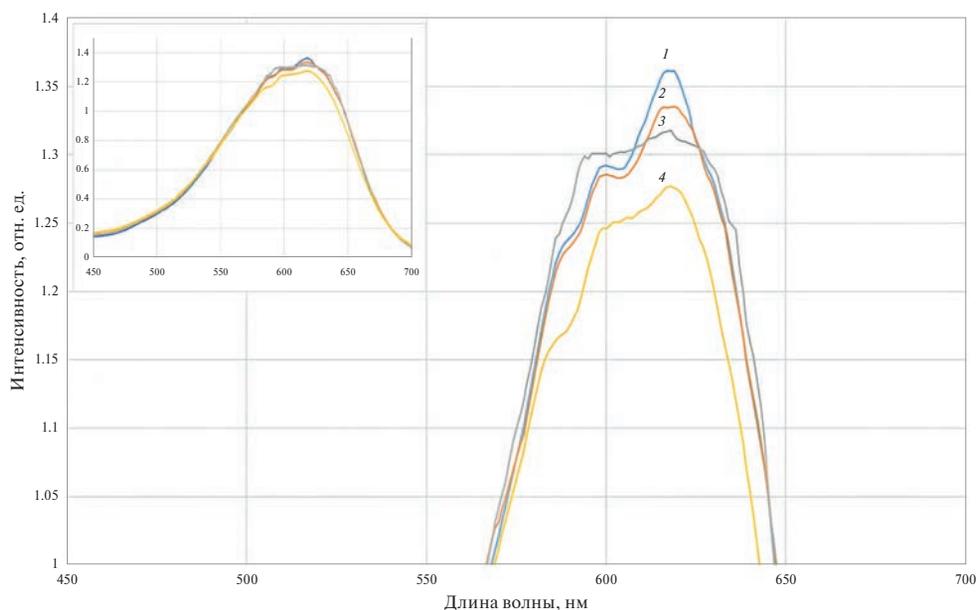


Рис. 5. Спектры поглощения (1) исходного свежеприготовленного раствора красителя, (2) раствора красителя с композитом «пористое стекло — ZnO» после УФ-облучения в течение 60 минут, (3) раствора красителя до УФ-облучения после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO», (4) раствор красителя после 6 суток выдержки в нем композита «пористое стекло — ZnO» и последующего УФ-облучения в течение 60 мин.

Отмечается уменьшение интенсивности пика максимума поглощения при 618 нм для растворов с композитом «пористое стекло — ZnO», подвергшихся УФ-облучению (рис. 5, спектры 2, 4), по сравнению с исходным раствором красителя (рис. 5, спектр 1), причем тем в большей степени, чем более длительной была выдержка композита в растворе красителя до облучения. Наблюдаемое снижение поглощения раствора красителя при УФ-облучении композита с наночастицами ZnO обусловлено деградацией красителя под воздействием образующегося синглетного кислорода [20]. Следует отметить, что выдержка композита в растворе красителя в течение 6 суток (рис. 5, спектр 3) приводит к небольшому снижению интенсивности пика максимума поглощения раствора и без УФ-облучения, что может быть связано с частичной адсорбцией красителя композитом на основе пористого стекла. Видно, что предварительная более длительная выдержка пористого стекла, модифицированного ZnO, в растворе красителя и последующее УФ-облучение (рис. 5, спектр 4) приводят к существенно большему уменьшению интенсивности пика максимума поглощения (рис. 5, спектр 2). Это может быть обусловлено тем, что при более длительном нахождении образца пористого стекла в растворе (в течение 6 суток по сравнению с выдержкой в течение 60 мин) часть молекул красителя проникает в поры и впоследствии разлагается выделяемыми ZnO при УФ-облучении активными формами кислорода не только на поверхности образца, но и в поровом пространстве. Общий вид спектров приведен на врезке рис. 5.

Отметим, что в спектрах фотолюминесценции композита «пористое стекло — ZnO» при возбуждении светом с длиной волны 370 нм наблюдалась полоса с максимумом $\lambda \sim 1270$ нм, характерная для синглетного кислорода [5–7]. Относительно

слабая интенсивность пика, характерного для синглетного кислорода, может быть обусловлена тушением люминесценции силикатным пористым стеклом, например, за счет присутствия примеси ОН-групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод пропитки пористого стекла водным раствором нитрата цинка с последующим термолизом позволяет сформировать в пористом стекле микрокристаллические наночастицы ZnO. Матрица пористого стекла играет роль стабилизатора роста наночастиц. Полученный композиционный материал обладает способностью генерировать активные формы кислорода, в частности синглетный кислород, что делает его пригодным для решения ряда экологических проблем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evstropiev S. K., Karavaeva A. V., Dukelskii K. V., Kiselev V. M., Evstropiyev K. S., Nikonorov N. V., Kolobkova E. V.* Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 14504–14510.
2. *Evstropiev S. K., Dukelskii K. V., Karavaeva A. V., Vasilyev V. N., Kolobkova E. V., Nikonorov N. V., Evstropiyev K. S.* Transparent bactericidal ZnO nanocoatings // *J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine.* 2017. V. 28. № 7. Article 102.
3. *Thongrom B., Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Baltusatis J.* Photocatalytic degradation of dye by Ag/ZnO prepared by reduction of Tollen's reagent and the ecotoxicity of degraded products // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. № 4. P. 587–592.
4. *Boltenkov I. S., Kolobkova E. V., Evstropiev S. K.* Synthesis and characterization of transparent photocatalytic ZnO-Sm₂O₃ and ZnO-Er₂O₃ coatings // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2018. V. 367. P. 458–464.
5. *Padmavathy N., Vijayaraghavan R.* Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. № 3. Article 035004.
6. *Chen T.-P., Chang S.-P., Hung F.-Y., Chang S.-J., Hu Z.-S., Chen. K.-J.* Simple fabrication process for 2D ZnO nanowalls and their potential application as a methane sensor // *Sensors.* 2013. V. 13. № 3. P. 3941–3950.
7. *Хомутичкина Л.Л., Мешковский И.К., Евстропьев С.К., Литвинов М.Ю., Быков Е.П., Плясов С.А.* Методика оптического детектирования метана волоконно-оптическом сенсором при применении фотокаталитического нанокompозита ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ // *Опт. и спектр.* 2023. Т. 131. № 3. С. 427–432.
8. *Patella B., Moukri N., Regalbutto G., Cipollina C., Pace E., Di Vincenzo S., Aiello G., O'Riordan A., Inguanta R.* Electrochemical Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures on Flexible Substrate and Application as an Electrochemical Immunoglobulin-G Immunosensor // *Materials.* 2022. V. 15. Article 713.

9. *Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В.* Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита «Пористое стекло-ZnO-Ag» и нанопорошка ZnO-Ag // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 16–26.
10. *Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V.* Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions: the photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ transition in oxygen molecules // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. № 4–6. P. 531–535.
11. *Toshihiro D., Yoshio N.* Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 11. P. 4420–4424.
12. *Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н.* Генерация синглетного кислорода на поверхности оксидов металлов // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 4. С. 545–555.
13. *Santiago-Gonzalez B., Monguzzi A., Caputo M., Villa C., Prato M., Santambrogio C., Torrente Y., Meinardi F., Brovelli S.* Metal nanoclusters with synergistically engineered optical and buffering activity of Intracellular reactive oxygen species by compositional and supramolecular design // Sci. Rep. 2017. V. 7. Article 5976.
14. *Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М.* Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 798–805.
15. *Волынкин В.М., Данилович Д. П., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Сенчик К.Ю., Садовничий Р.В., Киселев В.М., Багров И.В., Саратовский А.С., Никоноров Н.В., Безбородкин П.В.* Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) наноматериалов для медицины и экологических приложений // Опт. и спектр. 2021. Т. 129. № 5. С. 642–649.
16. *Патент RU178126 «Биоактивная мембрана фильтра осмотического действия для водоподготовки» / Цыганова Т.А., Рахимова О.В., Шевченко Д.С., Антропова Т.В.;* заявитель и патентообладатель ИХС РАН — № 2017145414; заявл. 22.12.2017; опубл. 23.03.2018. Бюл. № 9.
17. *Патент RU2756552 «Способ получения биоактивной мембраны фильтра осмотического действия для водоподготовки» / Цыганова Т.А., Рахимова О.В.;* заявители и патентообладатели ИХС РАН и СПбГЭТУ «ЛЭТИ» — № 2020126848; заявл. 10.08.2020; опубл. 01.10.2021. Бюл. № 28.
18. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: the effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. P. 128–138.
19. *Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Anfimova I.N., Antropova T.V.* Electrokinetic Characteristics of Bismuth-Containing Materials Based on Porous Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2020. V. 46. № 4. P. 290–297.
20. *Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С.* Фотодеструкция поливинилпирролидона в водных растворах нитратов металлов // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 11. С. 1740–1746.
21. *Volkova N.A., Evstrop'ev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V.* Photolysis of diazo dye in aqueous solutions of metal nitrates // Opt. spectr. 2018. V. 124. № 4. P. 489–493.
22. *Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Yu., Maslennikov S.Yu., Kolobkova E.V., Vasilyev V.N., Bagrov I.V.* Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO-SnO₂ coatings prepared by polymer-salt method // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2019. V. 142. Article 107587.
23. *Mohamed R.M., Mkhallid I.A., Al-Thabaiti S.A., Mokhtar M.* Nano Cu metal doped on TiO₂-SiO₂ nanoparticle catalysts in photocatalytic degradation of direct blue dye // J. Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 13. № 7. P. 4975–4980.
24. *Abbott L.C., Batchelor S.N., Jansen L., Oakes J., Smith J.R.L., Moore J.N.* Spectroscopic studies of Direct Blue 1 in solution and on cellulose surfaces: effects of environment on a bis-azo dye // New Journal of Chemistry. 2004. V. 28. № 7. P. 815–821.

УДК 621.315.617.5

ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

© 2024 г. Кочина Т. А.*, Буслаев Г. С., Смешко А. В.

*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

**e-mail: t-kochina@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.10.2023

Разработаны два состава теплостойких электроизоляционных органосиликатных покрытий с использованием в композициях тонкодисперсных стекловидных добавок — алюмоборосиликатного и ванадийсурьмофосфатного стекла. Покрытия имеют теплостойкость 700 и 800 °С и стойкость к резкому перепаду температуры от максимально допустимой до 20 °С трехкратно. Определены электроизоляционные и физико-механические свойства покрытий.

Ключевые слова: высокотемпературная электроизоляция, органосиликатные покрытия, тонкодисперсные стекловидные добавки, пористость, водопоглощение

DOI: 10.31857/S0132665124010078, **EDN:** SIBSZN

ВВЕДЕНИЕ

Использование защитных покрытий — основной и наиболее эффективный метод борьбы с такой масштабной проблемой, как коррозия и разрушение материалов [1, 2]. Тема покрытий является одной из наиболее обширных среди современных актуальных направлений материаловедения. По тематике, посвященной этой проблеме, ежегодно появляются многочисленные публикации о всевозможных видах покрытий для различных целей. Особое значение имеют покрытия для материалов, работающих при высоких температурах [3]. Необходимость применения таких покрытий вытекает из невозможности соответствующего улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей даже в случае использования новых конструкционных материалов с улучшенным комплексом физических, механических и металлургических свойств.

Термостойкость покрытия зависит от природы пленкообразователя, пигментов и наполнителей. Одним из наиболее востребованных пленкообразователей для создания лакокрасочных материалов и антикоррозионных и электроизоляционных покрытий, как известно, являются эпоксидные смолы. Однако теплостойкость эпоксидных покрытий составляет лишь 150–200 °С [4]. Один из наиболее термостойких пластиков — политетрафторэтилен имеет максимальную температуру непрерывной эксплуатации 260 °С [5]. Органосиликатные покрытия на основе кремнийорганического полимерного связующего превосходят по теплостойкости (при длительной эксплуатации) все известные органополимерные покрытия. Это объясняется тем, что уникальной особенностью органосиликатного покрытия

является способность при высокотемпературной термообработке ($> 400^{\circ}\text{C}$) переходить в неорганический материал с сохранением целостности покрытия и адгезии к подложке [6]. Преимущество теплостойких органосиликатных покрытий перед стеклокерамическими эмалями состоит в том, что последние имеют высокую температуру формирования, значительно превышающую температуру эксплуатации (минимум на $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$) [7, 8].

Однако образование керамического покрытия из органосиликатного в области $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ сопровождается увеличением пористости и хрупкости, уменьшением механической прочности и эластичности, что ограничивает их применение, в частности, в таких областях техники, как радиоэлектроника. Например, композиция, содержащая двухзамещенный алюмофосфат, после термообработки при 600°C имела водопоглощение 38% [9].

Одним из наиболее эффективных подходов к повышению защитных свойств покрытий является их модификация путем введения в их состав, кроме наполнителей и пигментов, различных активных добавок. В частности, устранение пористости и хрупкости покрытия, а также расширение потенциальных практических возможностей органосиликатных материалов и покрытий на их основе может быть достигнуто введением в систему полимер — гидросиликат — оксид тонкодисперсных стекловидных добавок.

Целью настоящей работы является создание теплостойких электроизоляционных покрытий с низкой пористостью после выгорания органического компонента и высокими физико-механическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: пентафталевый полимер ПФ-060 52.8% (ООО «Невский лакокрасочный завод»), оксид ванадия V_2O_5 квалификации ч.д.а. (АО «ЛенРеактив»), оксид сурьмы Sb_2O_3 квалификации ч.д.а. (ООО «Завод редких металлов»), гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ квалификации ч.д.а. (АО «ЛенРеактив»), тальк М-15 (ООО «Эпсилон»), кремнийорганический лак КО-915А 66% (ПАО «Химпром»), хризотилловый асбест (ООО «Асбест-промснаб»), алюмоборосиликатные шарики (ООО «Ступинский завод стеклопластиков»), измельченные в шаровой мельнице до дисперсности <160 мкм.

Ванадийсурьмофосфатное стекло (ВСФС) получали путем сплавления в фарфоровом тигле смеси порошков оксида ванадия V_2O_5 (60 мол.%), оксида сурьмы Sb_2O_3 (10 мол.%) и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (30 мол.%) в печи сначала при температуре 400°C в течение 2 ч, а затем при температуре 1100°C в течение 1 ч.

Была приготовлена и исследована органосиликатная композиция состава 1 (табл. 1), содержащая в качестве активной добавки алюмоборосиликатное стекло (АБСС). Для этого в шаровую мельницу объемом 0.5 л загружают фарфоровые

Таблица 1. Состав композиции 1, содержащей АБСС

Компонент	Содержание, мас.%
Полиметилфенилсилоксан в расчете на сухое вещество	25
Асбест	40
V_2O_5	5
Алюмоборосиликатное стекло	30

шары объемом 0.15–0.2 л, сухие компоненты: оксид ванадия V_2O_5 , порошки АБСС и асбеста, раствор лака КО-915 и толуол в таком количестве, чтобы получить суспензию с сухим остатком 55.55%. После 17 ч вращения шаровой мельницы полученную суспензию выгружают в стеклянную или пластиковую посуду из материала, который исключает воздействие растворителя. В качестве растворителя использовали толуол и ксилол. Для формирования покрытия композицию можно наносить на подложку, как и другие органосиликатные композиции, различными методами лакокрасочной технологии: кистью, валиком, окунанием, наливом, пульверизацией. Нанесенное покрытие в зависимости от толщины сушат 1–3 ч при комнатной температуре, а затем термообработывают следующим образом: 2 ч при 300°C (с подъемом температуры 2–3 град/мин) и по 1 ч при 500 и 700°C.

Спустя 7 суток после отверждения покрытий определяли твердость покрытий на маятниковом приборе типа ТМЛ с маятником Персоза согласно ГОСТ 5233–2021 «Материалы лакокрасочные. Методы определения твердости покрытия по маятниковому прибору». Адгезия покрытия к металлу определялась методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетки «Константа АР» согласно ГОСТ 31149–2014 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза». Размер решетки составил 2 × 2 мм при толщине покрытий от 61 до 120 мкм. Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую пластину (100 × 100 × 1.5 мм), при ударе определяли с помощью прибора У-1А (ООО «К-М») согласно ГОСТ 4765–73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе». Водопоглощение лакокрасочной пленкой определяли по ГОСТ 21513–76 «Материалы лакокрасочные. Методы определения водо-и влагопоглощения лакокрасочной пленкой». Краевой угол смачивания на поверхности покрытий был определен с использованием прибора гониометра ЛК-1 (ООО «НПК Открытая наука»).

Электронные микрофотографии поверхности покрытий были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 6433.2–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении». Электрическую прочность покрытий определяли по ГОСТ 6433.3–71 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрической прочности при переменном (частоты 50 Гц) и постоянном напряжении».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав композиции 1 приведен в табл. 1.

Тонкодисперсное боросиликатное стекло, вводимое в состав органосиликатной композиции, является активным компонентом как на стадии изготовления материала, так и отверждения покрытий в области температур 20–300°C. На стадии изготовления органосиликатных композиций в результате механохимического воздействия происходит прививка молекул полимера к поверхности силикатных конденсентов и стекловидных добавок. При отверждении композиции реакции конденсации между указанными компонентами протекают более полно. Следует отметить, что органосиликатные материалы со стекловидными добавками выгодно отличаются от эмалевых покрытий — они имеют низкие температуры закрепления покрытий на подложке (250–300°C). В результате размягчения стекла

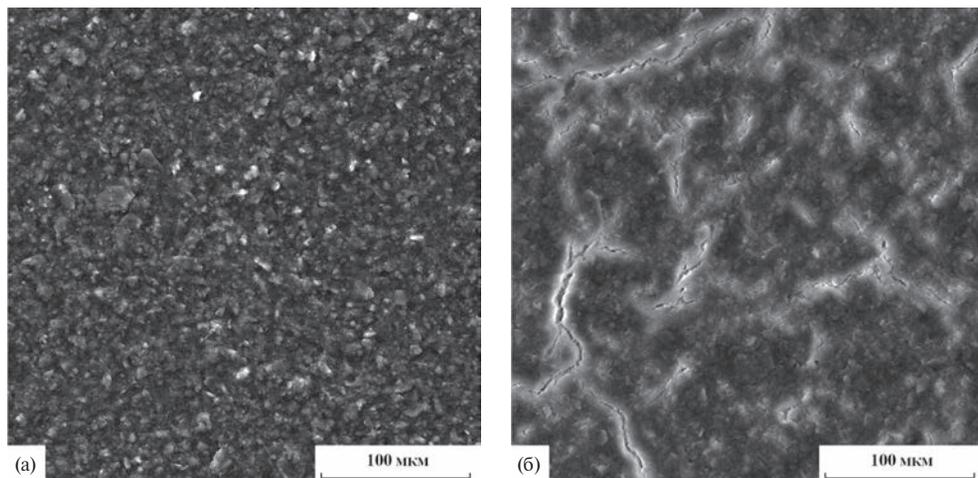


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности покрытия на основе алюмоборосиликатного стекла после выдержки при температуре: 300°С (а); 700°С (б). Увеличение $\times 2400$.

при температуре 700°С и его реакции с асбестом полученное покрытие частично превращается в стеклокерамический материал.

Методом СЭМ была исследована структура поверхности покрытия, термообработанного при температуре 300 и 700°С (рис. 1).

Как видно, при температуре 300°С наблюдаются отдельные мелкие зерна. При 700°С наблюдается плотная структура с мелкими зернами, отчетливо видны поры, образующиеся при выделении из покрытия продуктов термической деструкции полиметилфенилсилоксана. Повышение плотности покрытий при температурах размягчения стекловидных добавок достигается за счет частичного закрытия пор.

В табл. 2 представлены физико-механические свойства и водопоглощение разработанного покрытия после термообработки при 300 и 700°С.

Таблица 2. Физико-механические свойства и водопоглощение разработанного покрытия из композиции состава 1

Характеристики покрытия	После термообработки при 300°С	После термообработки при 700°С
Твердость по маятниковому прибору ТМЛ с маятником Персоза, усл. ед.	0.35–0.4	0.69–0.77
Прочность при ударе (прибор У-1а), см	15–20	–
Водопоглощение, %	1.6–3.34	6.5–8.5
Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	1	–
Краевой угол смачивания, °	111	–
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°С, Ом·см, не менее	$1.0 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	10	10
Стойкость к термоудару: от 20°С до 700°С и обратно, трехкратно	–	Без трещин и отслоений

Как видно, после термообработки при 700°C покрытие сохраняет свои электроизоляционные свойства.

Для получения еще более теплостойкого покрытия, устойчивого к температурным перепадам и обладающего высокой адгезией к металлу, разработан материал 2 со введением в композицию 1 еще одного дополнительного компонента – ванадийсурьмофосфатного стекла (ВСФС) состава, мол. %: V_2O_5 –60, Sb_2O_3 –10, P_2O_5 –30. ВСФС является весьма химически активным реагентом по отношению к кремнийорганическому полимерному связующему КО-915. При наличии в композиции лака КО-915 и ВСФС уже при комнатной температуре через сутки наблюдается значительное повышение вязкости суспензии, а через трое суток материал становится непригодным к употреблению. Поэтому новая композиция состоит из двух составов. Первый состав, мас. %: КО-915–25, хризотилловый асбест – 40, V_2O_5 –5, АБСС – 30; второй состав, мас. %: полиэфир ПФ-060–20, тальк – 20, ВСФС – 60. С полиэфиром ВСФС не взаимодействует, поэтому полученную суспензию второго состава, как и первого, можно хранить в течение года без желирования. Перед нанесением покрытия смешивают первый состав со вторым с учетом сухого остатка в массовом соотношении 1:0.3. Нанесенное покрытие в зависимости от толщины сушат при комнатной температуре 1–3 ч и затем подвергают термообработке, которая проводится следующим образом: 2 ч при 300°C (с подъемом температуры 2–3 град/мин), 2 ч при 500°C и 1 ч при 800°C. В процессе термообработки, в результате реакции стекол АБСС и ВСФС с полимером КО-915, оксидом кремния SiO_2 (образовавшимся из КО-915 при высокой температуре) и хризотилловым асбестом, покрытие частично превращается в стеклокерамический материал с теплостойкостью до 800°C. Исследование свойств покрытий проводилось в лабораторных условиях.

В табл. 3 представлены физико-механические свойства и водопоглощение покрытия из композиции 2.

Как и в случае композиции 1, электроизоляционные свойства покрытия на основе композиции 2 термообработки при 800°C сохраняются.

Структура поверхности покрытия, термообработанного при 300 и 800°C, представлена на микрофотографиях (рис. 2).

Таблица 3. Физико-механические свойства и водопоглощение разработанного покрытия из композиции состава 2

Характеристики покрытия	После термообработки при 300°C	После термообработки при 800°C
Твердость по маятниковому прибору ТМЛ с маятником Персоза, усл. ед.	0.36–0.34	0.77–0.79
Прочность при ударе (прибор У-1а), см	15–20	–
Водопоглощение, %	5.61–7.67	14.95–21.59
Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	1	–
Краевой угол смачивания, °	117	–
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°C, Ом·см, не менее	$1.0 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	10	10
Стойкость к термоудару: от 20 до 800°C и обратно, трехкратно	–	Без трещин и отслоений

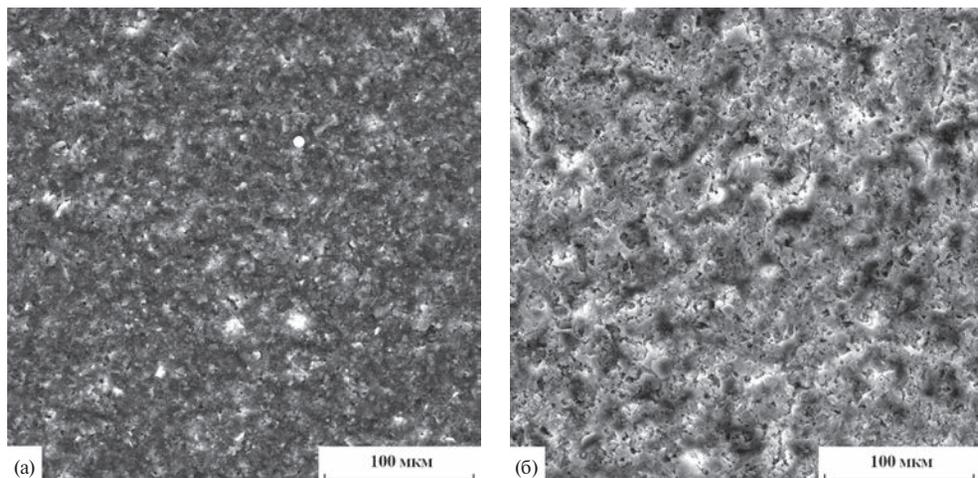


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности покрытия, содержащего ВСФС, после выдержки при температуре: 300°С (а); 800°С (б). Увеличение $\times 2400$.

Как видно, при 800°С у покрытия наблюдается зернистая структура и поры, как и в случае с покрытием из композиции 1. Наличие пор объясняет невозможность определения краевого угла смачивания покрытий после выдержки при температуре 700 и 800°С (капля сразу растекается по поверхности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанные составы теплостойких электроизоляционных органосиликатных покрытий с использованием в композициях тонкодисперсных стекловидных добавок — алюмоборосиликатного и ванадийсурьмофосфатного стекла выдерживают воздействие температур 700 и 800°С соответственно. Показано, что после полного обезуглероживания при термообработке электроизоляционные и физико-механические свойства покрытий на нержавеющей стали сохраняются.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят инжиниринговый центр СПбГТИ (ТУ) за использование оборудования для исследования покрытий из созданных композиций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorensen P.A.* Anticorrosive coatings: a review / P.A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen et al. // *J. Coat. Technol. Res.* 2009. V. 6. P. 135–176.
2. *Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А., Шилова О.А., Власов Д.Ю.* Биокоррозия, биообрастание и современные методы борьбы с ними // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
3. *Хокинг М., Васантакри В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия. Получение свойства и применения. М.: Мир, 2000. 518 с.
4. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г., Уголков В.Л., Кочина Т.А., Шилова О.А.* Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы // *Журнал прикладной химии.* 2021. Т. 94. Вып. 10–11. С. 1309–1319.
5. *Исакавы Н.* Соединения фтора: синтез и применение. М.: Мир, 1990. 407 с.
6. *Кочина Т.А., Буслаев Г.С., Кондратенко Ю.А.* Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43.
7. *Аппен А.А.* Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1967. 295 с.
8. *Петцольд А., Пешманн Г.* Эмаль и эмалирование: Справочник. М.: Металлургия, 1990. 576 с.
9. *Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Проскурина О.И.* Органосиликатные покрытия, содержащие двузамещенный алюмофосфат, для теплостойкой электроизоляции // *Физика и химия стекла.* 2016. Т. 42. № 3. С. 395–399.
10. *Buslaev G.S., Kochina T.A., Proskurina O.I.* Organosilicate coatings containing dibasic aluminophosphate for resistant electrical insulation // *Glass Physics and chemistry.* 2016. V. 42. № 3. P. 284–287.

УДК 621.35

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ И ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМАХ $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ И $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. Калинина М. В.¹, Полякова И. Г.¹, Мякин С. В.^{2,3}, Хамова Т. В.¹, Ефимова Л. Н.¹, Кручинина И. Ю.^{1,4}

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru, tamarakhatova@gmail.com

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
e-mail: svmjakin@technolog.edu.ru

³Институт аналитического приборостроения РАН, Россия, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31–33

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

Поступила в редакцию 09.11.2023

Методом совместной кристаллизации растворов азотнокислых солей с ультразвуковой обработкой синтезированы ксерогели, высокодисперсные мезопористые порошки состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10$); $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1, 0,15, 0,2, 0,25$); $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Gd}_{0,125}\text{La}_{0,125}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ — и на их основе получены нанокерамические материалы с кристаллической кубической структурой типа флюорита, орторомбической и тетрагональной структурой типа перовскита с ОКР $\sim 55\text{--}90$ нм (1300°C) соответственно. Изучены физико-химические свойства полученной керамики; выявлено, что она обладает открытой пористостью 7–11% для состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ и 17–42% для материалов состава $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Gd}_{0,125}\text{La}_{0,125}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$. Материалы на основе оксида церия обладают преимущественно ионным (числа переноса ионов $t_i = 0,71\text{--}0,89$ в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$) типом электропроводности, обусловленным образованием подвижных кислородных вакансий при гетеровалентном замещении Ce^{4+} на Nd^{3+} ; $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,31 \cdot 10^{-2}$ См/см. Твердые растворы на основе никелата и кобальтита лантана обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,59 \cdot 10^{-1}$ См/см с числами переноса $t_e = 0,92\text{--}0,99$ $t_i = 0,08\text{--}0,01$. Показана перспективность использования полученных керамических материалов в качестве твердооксидных электролитов и электродов среднетемпературных топливных элементов.

Ключевые слова: совместная кристаллизация солей, высокодисперсные порошки, электропроводность, нанокерамика, электролитные, электродные материалы

DOI: 10.31857/S0132665124010096, EDN: SHTPPI

ВВЕДЕНИЕ

В связи с нестабильностью на рынке углеводородов и обострением экологических проблем в последнее время происходит довольно сильное изменение структуры энергетического сектора. В общем объеме энергетических ресурсов происходит увеличение доли источников, альтернативных традиционным (древесине, углю, нефти), что открывает новые горизонты развития систем аккумулирования энергии и распределенной генерации. Большое внимание привлекают топливные элементы (ТЭ) — электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива и окислителя, отдельно подводимых к электродам, в электроэнергию. Высокая термодинамическая эффективность, непрерывность функционирования в сочетании с хорошими экологическими характеристиками дают топливным элементам преимущества перед такими энергоустановками, как газовые микротурбины, двигатели внутреннего сгорания, ветрогенераторы и солнечные батареи [1–7]. В связи с этим активное развитие получает альтернативная, водородная, энергетика. Для ее дальнейшей разработки необходимы поиск и создание современных материалов для электрохимических генераторов энергии.

Перспективными среди них являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Энергоустановки на основе топливных элементов экономичнее традиционных почти в два раза. Их КПД может достигать 85%, а количество вредных выбросов почти в 100 раз ниже из-за отсутствия непосредственного химического контакта топлива с окислителем [8, 9]. Среднетемпературные топливные элементы функционируют в интервале 300–700°C, что обуславливает их высокую энергетическую эффективность — КПД 50–70%, уменьшает влияние каталитических ядов на электроды, увеличивает скорость электродных реакций. Разработка среднетемпературных твердооксидных топливных элементов является важной задачей материаловедения на мировом уровне, поскольку при высокой рабочей температуре ТОТЭ возникают сложности при совместимости материалов электродов и электролита. При использовании среднетемпературных ТОТЭ можно увеличить круг используемых конструкционных материалов, уменьшить деградацию данных устройств и тем самым увеличить их эксплуатационный срок службы.

ТОТЭ представляют собой полностью керамическую систему, которая не оказывает отрицательного влияния на экологическую безопасность окружающей среды. Одним из преимуществ ТОТЭ является их невысокая требовательность к чистоте топлива. В качестве топлива, кроме водорода, могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ (H₂-CO). Являясь перспективной системой хранения, обратимые ТОТЭ могут быть экономичным решением проблемы управления энергопотреблением с использованием источников энергии прерывистого действия [10, 11].

Создание высокоэффективных и дешевых твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), способных с высокой эффективностью конвертировать химическую энергию органического топлива непосредственно в электроэнергию, особо актуально для России, поскольку две трети российских территорий (Дальний Восток, Сибирь и Арктика) малопригодны для централизованной энергетики. В связи с этим на рынке существует огромная потребность в ТОТЭ мощностью от 1 Вт до 1 кВт для мобильных и портативных устройств (военные приборы, электромобили, гаджеты и т.д.).

Таким образом, разработка и создание промышленного производства энергосистем на основе твердооксидных топливных элементов становится

первоочередной задачей распределенной энергетики, энергосбережения, когенерации и экономии топливных ресурсов. А поиск материалов с целью использования их в различных электрохимических устройствах в области водородной энергетики не теряет своей актуальности [12–14].

Основными составляющими частями ТОТЭ являются катод, электролит и анод. Электролиты различают по их ионно-транспортному механизму: анионные, протонные и ионносмешанные. Процесс транспортировки иона кислорода (O_2^-) от катода к аноду, являющийся основным принципом работы топливных элементов, осуществляется только при наличии кислородных вакансий. В связи с этим оптимальным является тот материал электролита, в кристаллической решетке которого присутствуют анионные вакансии. В последние годы в качестве среднетемпературных электролитов особый интерес вызывают наноматериалы на основе диоксида церия, позволяющие снизить рабочую температуру топливной ячейки на 300–400°C. В то же время они не уступают по своим электрофизическим характеристикам традиционно используемым материалам на основе диоксида циркония YSZ (в частности, керамики состава $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$) [2, 15, 16]. Сами материалы на основе оксида церия при относительно низких рабочих температурах 600–800°C термодинамически устойчивы, т.е. могут служить достаточно долго. Кроме того, относительно низкие рабочие температуры исключают межслойную диффузию. Интерфейсные слои между функциональными слоями компонентов ТОТЭ исключают твердофазное взаимодействие.

Все использующиеся на данный момент катодные материалы ТОТЭ обладают теми или иными недостатками. В связи с этим разработка новых катодных материалов, в частности для среднетемпературных ТОТЭ (500–700°C), представляет как научный, так и практический интерес.

Установлено, что при работе ТОТЭ в среднем интервале температур мощностные характеристики ячейки ограничиваются работой катода [15–20]. На катоде твердооксидных топливных элементов протекает реакция восстановления молекулярного кислорода и осуществляется транспорт ионов кислорода к поверхности электролита. В связи с этим при разработке среднетемпературных катодных материалов необходимо, чтобы они соответствовали определенным требованиям: они должны быть ультрадисперсными и обладать высокой электронной или смешанной электронно-ионной проводимостью. Для снижения диффузионного торможения катода требуется развитая пористая структура, т.к. скорость восстановления молекулярного кислорода зависит от величины удельной поверхности. Кроме того, важным является механическая совместимость катода и материала электролита. Этим требованиям соответствуют сложные оксиды металлов и их наноконкомпозиты. В настоящее время для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлагаются однофазные сложные перовскитные материалы $LnMO_{3-\delta}$ ($M=Cr, Mn, Fe, Ni, Co$), устойчивые в окислительной атмосфере в широком интервале температур и обладающие достаточно высокой электропроводностью [21–24]. Среди них наибольшей электропроводностью обладают марганец-, кобальт- и никельсодержащие оксиды. Электропроводность таких перовскитов можно повысить, увеличив концентрацию носителей заряда (дырок) за счет гетеровалентного замещения La^{3+} на катионы щелочноземельных элементов $M^{2+} = Ca, Sr$ или Ba [25, 26]. На практике большинство кристаллов с кубической структурой перовскита кристаллизуется в более низкой симметрии, а именно имеет место искажение кубической структуры до орторомбической, гексагональной, тетрагональной.

Для среднетемпературных топливных элементов наиболее привлекательными представляются кобальтиты и никелаты лантана, электропроводность которых превышает проводимость манганитов лантана, что обусловлено более высокой удельной поверхностной реактивностью из-за более низкой прочности связи Me-O [20].

На электрические свойства электролитных и катодных материалов оказывает влияние множество факторов: используемый метод синтеза, дисперсность полученных порошков-прекурсоров, плотность керамического материала, размер зерен [18, 27–31]. Наиболее экономичным решением данной задачи является использование жидкофазных методов синтеза, а именно: методы совместной кристаллизации солей, совместного осаждения гидроксидов, золь-гель, гидротермальный метод и др. Применение данных методов синтеза позволяет получить высокодисперсные порошки и нанокерамические материалы на их основе и при этом снизить температуры синтеза и спекания керамики [29].

Получение и исследование твердооксидных электролитных и катодных материалов по схеме «состав — технология синтеза — структура — свойства» позволяет достигнуть их необходимых и оптимальных характеристик.

Целью данной работы является жидкофазный синтез методом совместной кристаллизации солей и исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni(Co)}_2\text{O}_{3-8}$ для электролитных и катодных материалов современных энергоэффективных среднетемпературных топливных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре D8-Advance фирмы Bruker. Для расшифровки дифрактограмм использовали международную базу данных ICDD-2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы «WINFIT 1.2.1», использующей Фурье-преобразование профиля рефлекса. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали уравнение Селякова — Шерера: $D_{\text{ОКР}} = 0.9 \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, где λ — длина волны $\text{CuK}\alpha$, β — ширина дифракционного рефлекса на полувысоте [32]; дифференциальный термический анализ (ДТА) использовали для изучения процессов термоллиза, протекающих в соосажденных ксерогелях и порошках при нагревании в интервале температур 20–1000°C (дериватограф Q-1000 фирмы MOM). Измерение удельной площади поверхности синтезированных нанопорошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 4200B. На основании полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ образцов с использованием модели Брюнауэра — Эммета — Теллера (БЭТ). Расчет распределения пор по размерам осуществляли на основании изотерм десорбции азота по методу Баррета — Джойнера — Халенды (ВНХ); термическую обработку порошков проводили в печи фирмы Naberterm с программным управлением в интервале температур 25–1300°C в течение 1–2 ч с последующим медленным охлаждением печи; явление открытой пористости и кажущейся плотности образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде в соответствии с ГОСТ 473.4–81 [33]; для изучения функционально-химического состава поверхности исследуемых образцов использовали метод индикаторного определения активных центров или метод динамической рН-метрии [34, 35]; измерение

электросопротивления полученных керамических материалов проводили двух-контактным методом на постоянном токе в интервале температур 250–1000 °С на установке «Комплекс программно-аппаратурный для исследований электрических свойств нанокерамики в разных газовых средах» [36]; методом Веста — Таллана были определены числа переноса ионов и электронов объемных твердых электролитов [37]. В качестве инертного газа использовали смесь $\text{CO}_2 + \text{CO}$ (данной смеси соответствует парциальное давление кислорода 103 Па). Измерения проводили на постоянном токе в слабых ($U = 0.5 \text{ В}$) полях после длительного (до 30 мин) спада-ния тока. Вклад ионной и электронной долей проводимости оценивали по формулам: $t_e = R_{\text{air}}/R_e$ и $t_{\text{и}} = 1 - t_e$, где t_e и $t_{\text{и}}$ — числа переноса электронов и ионов соответственно, R_{air} и R_e — сопротивление образца, измеренное на воздухе и в атмосфере инертного газа. Для изучения микроструктуры керамики использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 SBH (Tescan, Чехия).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез ксерогелей, нанопорошков и керамических материалов составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20, 0,25$); $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1, 0,15, 0,2, 0, 25$); $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Gd}_{0,125}\text{La}_{0,125}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

Синтез ксерогелей и нанодисперсных порошков с разным концентрационным соотношением оксидов в системах $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$, и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ осуществляли методом совместной кристаллизации азотнокислых солей [38, 39]. Для синтеза использовали азотнокислые соли церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда), неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч), гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч), лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч), стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (чда), никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч) и кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч), из которых были приготовлены растворы с концентрацией ~0.5 М. Полученные растворы с учетом заданного стехиометрического соотношения оксидов смешивали и выпаривали на водяной бане в течение 3 ч до образования пересыщенного раствора. Пересыщенный раствор охлаждали при температуре 3–5 °С, что способствовало адсорбции кристаллизующегося вещества на поверхности кристаллов, образовавшихся на этапе выпаривания смесей растворов солей.

Полученные в результате сушки (110 °С, 0.5 ч) рентгеноаморфные ксерогели подвергались термообработке (600 °С, 1 ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Синтезированные порошки заданного состава растирали в ступке и с помощью устройства ПГР400 методом одноосного холодного прессования при давлении 100–150 МПа получали небольшие таблетки диаметром 1.0 и 1.5 см. Спекание спрессованных образцов проводили при 900 °С 3 ч, затем при 1300 °С 3 ч.

Разное давление прессования было выбрано специально для создания условий получения малопористой (в случае получения электролитных материалов) и пористой структуры (для получения катодных материалов) в керамике. При низком давлении прессования происходит обособление больших агломератов и превращение их в крупные зерна с образованием большого порового пространства вокруг них.

Для получения низкопористой структуры керамики в системе $\text{CeO}_2\text{—Nd}_2\text{O}_3$ производили подбор спекающих добавок. Для создания поровой структуры в керамике заданного состава в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ в нанопорошки-прекурсоры, полученные при 900 °С, добавляли порообразующую добавку — 10% водный раствор поливинилового спирта (ПВС) в количестве 5, 10% сверх основной

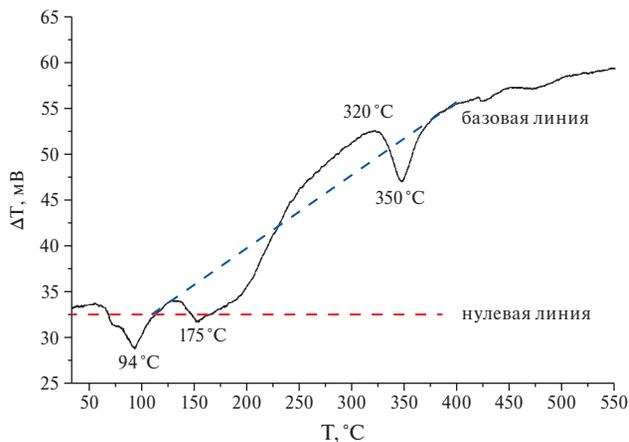


Рис. 1. Результаты дифференциально-термического анализа нанопорошка состава $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_3$, полученного методом совместной кристаллизации солей.

массы шихты. При создании развитой пористой структуры довольно сложно добиться хорошей плотности и прочности материалов. В связи с этим для повышения пористости с сохранением оптимальной плотности в шихту нанопорошков также добавляли спекающую добавку — гидроксид алюминия, как в комбинации с ПВС, так и без него.

Для всех исследуемых составов образцов был изучен процесс термоллиза. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые дифференциально-термического анализа ксерогеля состава $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_3$. Как видно из рис. 1, основная стадия дегидратации синтезированного кристаллогидрата протекает в интервале температур 60–200°C. Данные эффекты соответствуют процессу десорбции физически связанных молекул воды с поверхности образца, а также структурно связанных молекул воды. Экзоэффект, наблюдаемый при температуре примерно 320°C, связан с процессом кристаллизации кубического твердого раствора. Последний

Таблица 1. Характеристики микроструктуры синтезированных порошков

Состав	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Средний размер пор, $D_{пор}$, нм	Удельный объем пор $V_{пор}$, см ³ /г
Электролитные материалы			
$(CeO_2)_{0,95}(Nd_2O_3)_{0,05}$	12.47	3.711	0.040
$(CeO_2)_{0,90}(Nd_2O_3)_{0,1}$	11.32	3.68	0.035
$(CeO_2)_{0,85}(Nd_2O_3)_{0,15}$	14.66	4.52	0.043
$(CeO_2)_{0,80}(Nd_2O_3)_{0,20}$	7.41	3.62	0.031
$(CeO_2)_{0,75}(Nd_2O_3)_{0,25}$	13.34	3.65	0.030
Катодные материалы			
$Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_3$	5.63	13.25	0.036
$Gd_{0,35}Sr_{0,15}Co_{0,5}O_3$	5.37	11.6	0.026
$Gd_{0,30}Sr_{0,20}Co_{0,5}O_3$	3.54	11.34	0.024
$Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_3$	4.25	12.2	0.020
$Gd_{0,4}Sr_{0,1}Ni_{0,5}O_{3-δ}$	5.31	13.2	0.035
$Gd_{0,125}La_{0,125}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_3$	4.12	7.83	0.019

эндоэффект, наблюдаемый при температуре 350°C, соответствует процессу разложения азотнокислых солей.

Для соединений других составов по сравнению с составом $Gd_{0,4}Sr_{0,1}CoO_3$ различия в температурах экзо- и эндоэффектов составили соответственно не более 10–15°C.

Определение параметров микроструктуры синтезированных порошков осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота.

Характеристики микроструктуры синтезированных порошков всех составов, определенные с помощью метода БЭТ, представлены в табл. 1.

Синтезированные порошки имеют мезопористую структуру с размером пор в интервале 3.6–13.2 нм, общим объемом пор в интервале 0.020–0.043 см³/г, площадью удельной поверхности 4.12–14.46 м²/г.

Определение значений плотности и открытой пористости полученной керамики заданного состава при введении спекающих и порообразующих добавок в системах $CeO_2-Nd_2O_3$ и $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$

Для функциональности полученных электролитных материалов они должны обладать оптимальной плотностью и низкой пористостью. Необходимость таких характеристик связана с тем, что электролиты должны быть газонепроницаемыми. Однако исследование показало, что образцы в системе $CeO_2-Nd_2O_3$ обладают достаточно высокой пористостью. Для получения более плотной керамики с меньшими значениями открытой пористости были проведены исследования по подбору и введению спекающих добавок перед процессом консолидации керамических образцов. В работе были использованы спекающие добавки диоксида кремния SiO_2 и оксида цинка ZnO . Как показали исследования, добавление оксида кремния увеличило пористость и уменьшило плотность исследуемых образцов. Добавка оксида цинка значительно увеличила плотность и уменьшила пористость образцов. В табл. 2 приведены результаты исследования влияния спекающих добавок на плотность и открытую пористость керамики в системе $CeO_2-Nd_2O_3$.

При исследовании керамики в системе $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ было выявлено, что образцы обладают низкой открытой пористостью. Для получения плотной керамики с развитой пористой структурой были проведены также исследования по подбору и введению порообразующих и спекающих добавок перед процессом консолидации керамических образцов. На процесс уплотнения существенно влияет контролируемое введение добавок, роль которых может быть заметной даже при очень небольшом их содержании. Пористые керамические материалы — особый класс материалов, эксплуатационные характеристики

Таблица 2. Влияние спекающих добавок на плотность и открытую пористость керамических образцов состава $(CeO_2)_{1-x}(Nd_2O_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$)

Состав	Без спекающей добавки		3% SiO_2		3% ZnO	
	Кажущаяся плотность $\rho_{экеп}$, г/см ³	Р. %	Кажущаяся плотность $\rho_{экеп}$, г/см ³	Р. %	Кажущаяся плотность $\rho_{экеп}$, г/см ³	Р. %
$(CeO_2)_{0,95}(Nd_2O_3)_{0,05}$	6.31	9.7	5.14	24.6	6.41	10.1
$(CeO_2)_{0,90}(Nd_2O_3)_{0,10}$	5.76	20.5	4.81	31.1	7.02	7.4
$(CeO_2)_{0,85}(Nd_2O_3)_{0,15}$	5.69	25.9	4.78	33.2	6.62	8.5
$(CeO_2)_{0,80}(Nd_2O_3)_{0,20}$	6.60	25.8	4.18	40.7	6.54	11.4
$(CeO_2)_{0,75}(Nd_2O_3)_{0,25}$	5.06	34.2	3.98	44.3	6.52	10.5

которых определяются объемом порового пространства и размером пор. При развитой пористой структуре керамики ее прочность резко падает, поэтому интерес представляют такие добавки, которые могут обладать как порообразующими, так и одновременно спекающими свойствами, например гидроксид алюминия [40].

Для всех керамических образцов, полученных на основе нанопорошков в системе $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$, синтезированных методом совместной кристаллизации солей, были также определены плотность и открытая пористость (табл. 3). Из табл. 3 очевидно, что лучшей открытой пористостью обладает состав $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_{3-\delta}$ с добавкой 5 мас.% ПВС и 5 мас.% $Al(OH)_3$, а лучшей плотностью — $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_{3-\delta}$ с добавкой 5 мас.% $Al(OH)_3$. Такие результаты, вероятно, связаны с концентрационным соотношением оксидов гадолиния и стронция. Также можно заключить, что те составы, в которых присутствовало наименьшее количество ПВС (5 мас.%) и наибольшее количество гидроксида алюминия (5 мас.%), обладали лучшими свойствами по сравнению с другими количественными соотношениями добавок.

Анализируя результаты, представленные в табл. 3, можно сделать вывод, что гидроксид алюминия выполняет двойственную роль: он выступает и в качестве порообразователя, и как спекающая добавка. Можно заключить, что для получения оптимальных характеристик плотности и пористости керамики в системе $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ необходимы комбинированные добавки поливинилового спирта — ПВС с гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$.

Изучение кристаллической структуры твердых растворов составов $(CeO_2)_{1-x}(Nd_2O_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$) и $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0,5}O_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$); $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Ni_{0,5}O_{3-\delta}$; $Gd_{0,125}La_{0,125}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при $600^\circ C$ в исследуемых порошках системы $CeO_2-Nd_2O_3$ образуется кубический твердый раствор типа флюорита, со средним размером ОКР ~ 14 нм, после спекания при $1300^\circ C$

Таблица 3. Влияние порообразующих и спекающих добавок на физико-химические свойства образцов состава $Gd_{1-x}Sr_xCo_{0,5}O_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Ni_{0,5}O_{3-\delta}$, $Gd_{0,125}La_{0,125}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$, полученных методом совместной кристаллизации солей

Состав	ρ , г/см ³	ρ_b , г/см ³	P_a , %	Усадка $\Delta L/L$, %	ρ , г/см ³	ρ_b , г/см ³	P_a , %	Усадка $\Delta L/L$, %
	Без порообразующих добавок				Добавка ПВС 10%			
$Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	6.59	6.19	7.1	18.42	5.99	4.48	18.9	15.36
$Gd_{0,3}Sr_{0,2}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	4.84	3.92	10.3	21.57	5.91	4.49	15.1	17.12
$Gd_{0,35}Sr_{0,15}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	4.86	3.48	12.0	22.88	5.47	4.12	19.2	16.87
$Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	7.42	6.35	7.8	19.08	5.86	5.51	16.6	14.53
$Gd_{0,125}La_{0,125}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	5.32	4.82	9.8	11.97	5.29	5.06	34.2	10.58
	Добавка $Al(OH)_3$ 5%				Добавка ПВС 10% + $Al(OH)_3$ 5%			
$Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	6.12	4.63	16.0	21.57	7.65	6.93	17.1	19.27
$Gd_{0,3}Sr_{0,2}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	6.32	5.30	18.2	23.12	7.23	6.40	27.5	20.34
$Gd_{0,35}Sr_{0,15}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	6.25	5.53	23.8	24.31	6.41	6.23	30.1	21.19
$Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	7.92	7.22	27.6	20.92	6.37	5.23	38.8	23.17
$Gd_{0,125}La_{0,125}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$	6.51	5.69	25.6	17.24	6.43	5.86	27.3	18.23
$Gd_{0,4}Sr_{0,1}Ni_{0,5}O_{3-\delta}$	6.82	6.79	22.5	19.68	6.32	5.09	42.5	20.58

Примечание. ρ , г/см³ — теоретическая плотность; ρ_b , г/см³ — кажущаяся плотность; P_a , % — открытая пористость.

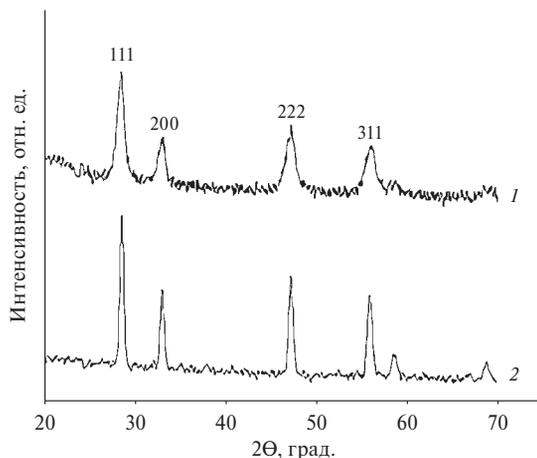


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошка (1, 600°C) и керамического образца (2, 1300°C) состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$, синтезированного методом совместной кристаллизации солей церия и неодима.

с параметром кристаллической решетки $a = 5.4545 \text{ \AA}$, ОКР = 88 нм. Последующие обжиги при более высоких температурах (1300°C) не приводят к нарушению однофазности нанопорошков и керамики на их основе. В качестве примера последовательность образования кубического твердого раствора типа флюорита образца состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$ представлена на рис. 2.

Методом рентгенофазового анализа был изучен фазовый состав порошков и керамики всех составов в системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-8}$, синтезированных методом совместной кристаллизации солей. В качестве примера на рис. 3 представлен фазовый состав порошка и керамики состава $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-8}$. На данных рентгенограммах показан процесс формирования твердых растворов, обладающих тетрагональной структурой типа перовскита (рис. 4).

Как видно из рис. 7, для кобальгита гадолиния состава $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-8}$ после обжига при 900°C характерно сначала образование твердого раствора с орторомбической структурой типа перовскита с ОКР = 49 нм, однако имеются примеси оксида гадолиния, обладающего кубической структурой типа флюорита. После завершения процесса спекания при 1200°C синтезированный кобальгит гадолиния имеет тетрагональную структуру типа перовскита с ОКР = 55 нм. В табл. 4 приведены параметры решетки и ОКР полученных кристаллических структур.

На рис. 4 приведены микрофотографии керамики состава $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,10}$ после обжига при 1300°C. На рис. 4а видно, что при спекании образца при 1300°C происходит полная кристаллизация образца с образованием кристаллов, в которых просматриваются отдельные зерна, а на рис. 4б представлен зерновой состав микроструктуры, которая характеризуется кристаллическими зернами с размером в диапазоне от 100–700 нм с четкими границами, а также отдельными порами.

Результаты изучения микроструктуры полученной керамики состава $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-8}$ после обжига при 1200°C с помощью метода электронной сканирующей микроскопии представлены на рис. 5. На рис. 5а представлена микрофотография керамики состава $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-8}$ после обжига при 1200°C. Видна поверхность хорошо спеченной керамики с обширным объемом порового пространства, сквозные поры имеют размеры в диапазоне от 10 до 50 микрон.

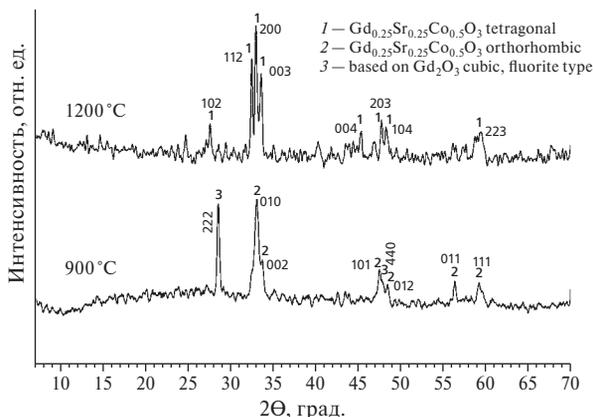


Рис. 3. Рентгенограммы нанопорошка и керамики состава $Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$, обработанных при 900 и 1200°C: 1 — тетрагональная структура типа перовскита состава $Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$, 2 — орторомбическая структура типа перовскита, 3 — кубическая кристаллическая структура на основе Gd_2O_3 .

Таблица 4. Кристаллические структуры и ОКР керамики состава $Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$

Состав	Структура	Параметры	ОКР, нм
$Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$ (900 °C)	Кубическая типа флюорита	$a = 5.42 \text{ \AA}$ $V = 159.22 \text{ \AA}^3$	49
	Орторомбическая типа перовскита	$a = 13.76 \text{ \AA}$ $b = 3.10 \text{ \AA}$ $c = 5.65 \text{ \AA}$ $V = 241.21 \text{ \AA}^3$	
$Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$ (1200 °C)	Тетрагональная типа перовскита	$a = 3.82 \text{ \AA}$ $c = 12.30 \text{ \AA}$ $V = 179.39 \text{ \AA}^3$	55

На рис. 5б представлена микрофотография керамики состава $Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_{3-\delta}$ после обжига при 1200°C при большом увеличении. На поверхности зерна видны пограничные, сквозные поры и протяженные поры по границам зерен.

Сравнительное исследование физико-химических свойств керамики синтезированных составов в двух системах $CeO_2-Nd_2O_3$ и $Gd_2O_3-La_2O_3-SrO-Ni(Co)_2O_{3-\delta}$ представлено в табл. 5.

Исследование кислотно-основных характеристик поверхности образцов методом динамической рН-метрии посредством измерения кинетики рН суспензии

Кислотно-основные характеристики поверхности образцов состава $Gd_{0,25}Sr_{0,25}Co_{0,5}O_3$ и $Gd_{0,4}Sr_{0,1}Co_{0,5}O_3$ исследовали методом динамической рН-метрии посредством измерения кинетики рН суспензии, получаемой при введении навесок исследуемых образцов массой около 30 мг в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой. Измерения рН суспензии проводили с использованием рН-метра «Мультитест» ИПЛ-301 (НПП «СЕМИКО», Россия) через 5, 10, 20, 30, 45, 60 с и далее через каждые 30 с в интервале времени от 1 до 5 мин после погружения навески порошка.

Полученные результаты, приведенные на рис. 6, показывают, что для суспензий электролитных материалов наблюдаемые изменения рН невелики. При погружении в воду исходного CeO_2 наблюдается крайне незначительное изменение рН

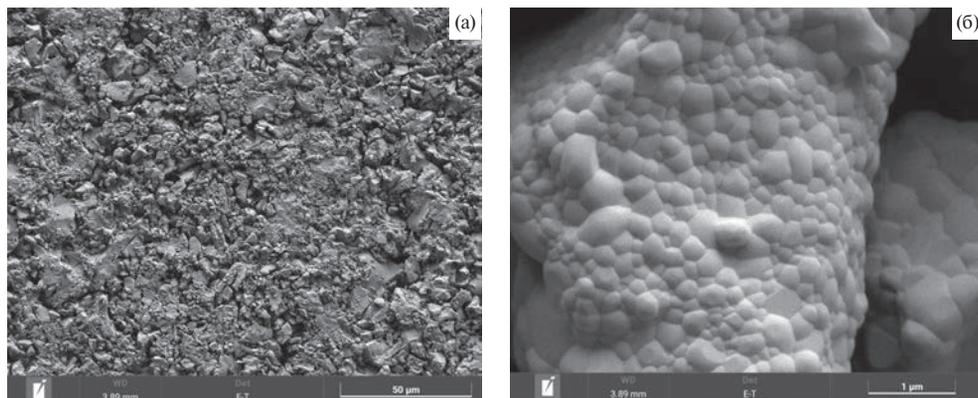


Рис. 4. Микрофотография (а) и зерновой состав микроструктуры (б) керамики $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$ после обжига при 1300°C в отсутствие спекающей добавки.

суспензии — снижение на 0.02–0.03 единицы в первые 2.5 мин с последующим повышением до исходного уровня через 4–5 мин, что свидетельствует об относительно пассивном состоянии поверхности с низким содержанием активных центров.

Введение Nd и в количестве 10% приводит к незначительному изменению кинетики рН, заключающемуся в несколько более выраженном (на 0.04) снижении рН в первые 2–2.5 мин с последующим аналогичным ростом до исходного уровня. Увеличение количества добавки Nd до 20% приводит к близкому по качественному характеру, но значительно более выраженному изменению рН — снижению на 0.08 в течение первой минуты с последующим плавным ростом до значения, превышающего исходный уровень на 0.08. Наблюдаемые изменения кинетики рН водных суспензий могут быть обусловлены разупорядочением системы элемент-кислородных связей в поверхностном слое в результате введения неодима

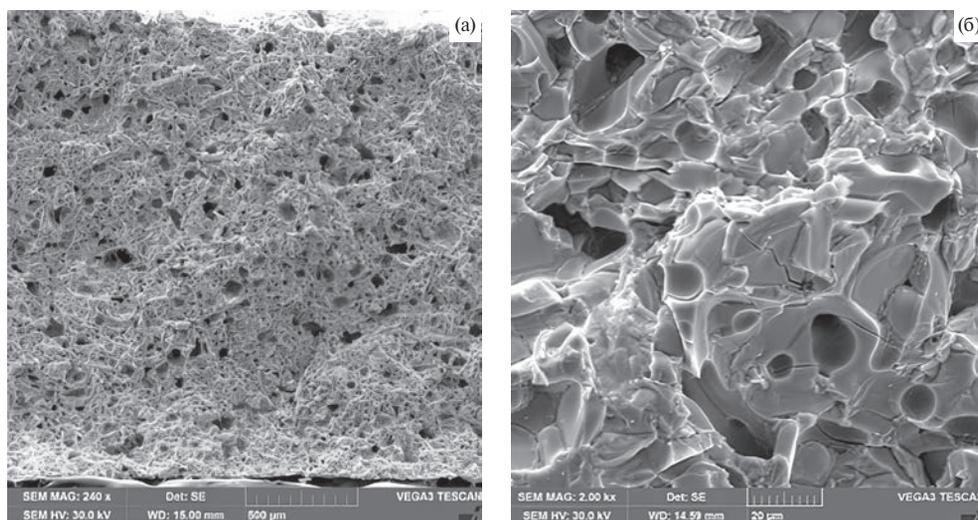


Рис. 5. Микрофотография керамики состава $\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ после обжига при 1200°C при увеличении 240x (а) и 2000x (б).

Таблица 5. Физико-химические свойства керамических образцов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$) и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированных методом совместной кристаллизации солей

Состав	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	Кажущаяся плотность $\rho_{\text{экс}}$, г/см ³	ОКР, нм (1300°С)	Р, %
Электролитные материалы с добавкой 3% ZnO				
$(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$	6.70	6.25	88	10.1
$(\text{CeO}_2)_{0.90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.10}$	7.15	6.52	75	7.4
$(\text{CeO}_2)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.15}$	6.85	6.21	73	8.5
$(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.20}$	7.12	6.97	69	11.4
$(\text{CeO}_2)_{0.75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.25}$	6.96	6.38	66	10.5
Катодные материалы с добавкой 10% ПВС + 5% $\text{Al}(\text{OH})_3$				
$\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	7.65	6.93	55	17.1
$\text{Gd}_{0.3}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	7.23	6.40	58	27.5
$\text{Gd}_{0.35}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	6.41	6.23	61	30.1
$\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	6.37	5.2	64	38.8
$\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	6.43	5.86	65	27.3

Примечание. $\rho_{\text{экс}}$ — экспериментальная плотность; $\rho_{\text{теор}}$ — теоретическая плотность; Р — открытая пористость.

с образованием как кислотных центров Льюиса и Бренстеда (соответственно выходящих на поверхность катионов металлов и гидроксильных групп кислотного типа), вызывающих снижение рН непосредственно после погружения, так и основных центров Бренстеда (гидроксильных групп основного типа), более медленно диссоциирующих с выделением ОН-групп, что приводит к повышению рН, возрастающему с увеличением количества добавки Nd.

Для катодных материалов $\text{Gd}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ наблюдается резкое увеличение рН водных суспензий в первые 20 сек после погружения навесок, что может быть обусловлено частичным растворением оксида стронция. Для образца с более высоким содержанием стронция ($\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$) наблюдается более выраженный рост рН (более чем на 2), после чего выходит на плато, а через 1 мин после погружения навески начинает плавно снижаться вплоть до насыщения на уровне, превышающем исходное значение для используемой воды примерно на 1.65. Наблюдаемое снижение рН может быть вызвано образованием центров кислотного характера (в частности, вакансий кислорода) в результате вымывания оксида стронция.

В случае образца с пониженным содержанием стронция ($\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$) рост рН в первые 20 сек несколько менее выражен и составляет около 1.67 с последующим медленным увеличением и достижением насыщения через 1 мин после погружения навески на уровне, превышающим исходное значение для используемой воды примерно на 1.75, что в целом характеризует менее значительное влияние оксида стронция на кислотно-основные взаимодействия с водной средой.

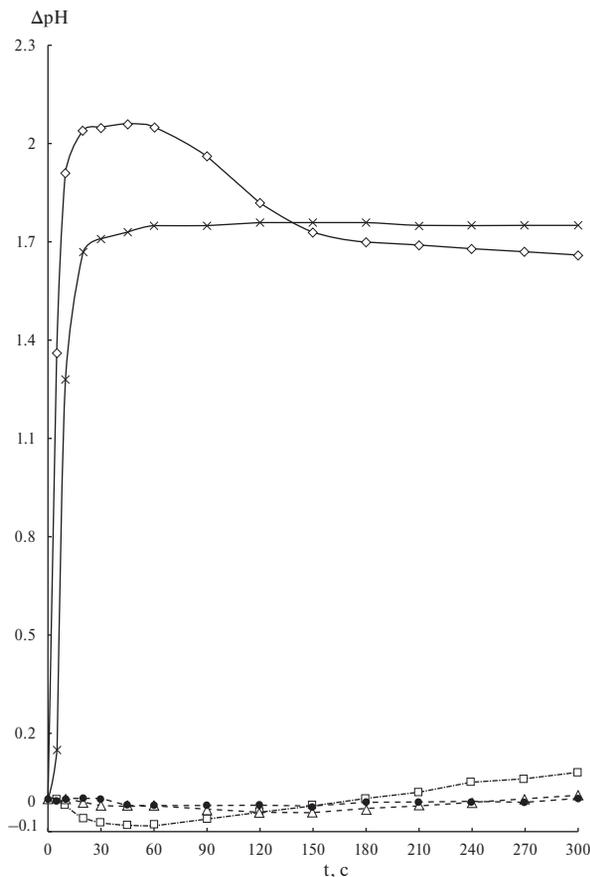


Рис. 6. Кинетика изменения pH водных суспензий образцов CeO_2 (●); $(\text{CeO}_2)_{0.95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.05}$ (Δ); $(\text{CeO}_2)_{0.80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.20}$ (□); $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (x) и $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (◇).

Электрические свойства образцов керамики составов $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$) и $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$); $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

Двухконтактным методом на постоянном токе была измерена температурная зависимость удельной электропроводности твердых растворов в исследуемых системах, полученных методом совместной кристаллизации солей. Результаты исследования температурных зависимостей электропроводности полученных образцов в системе $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ с добавкой 3% ZnO представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7, образцы с содержанием 10–15% оксида неодима обладают более высокой проводимостью. При больших концентрациях оксида неодима проводимость уменьшается. Такой эффект может быть связан с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать «квазихимические комплексы» $(\text{Nd}^{\text{I}}_{\text{Ce}} - \text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot})^{\cdot}$ между ионом Nd^{3+} и кислородной вакансией $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ [18]. Это приводит к тому, что число подвижных вакансий уменьшается и, в результате, снижается электропроводность образцов.

Температурные зависимости удельной электропроводности для катодных материалов на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ приведены на рис. 8.

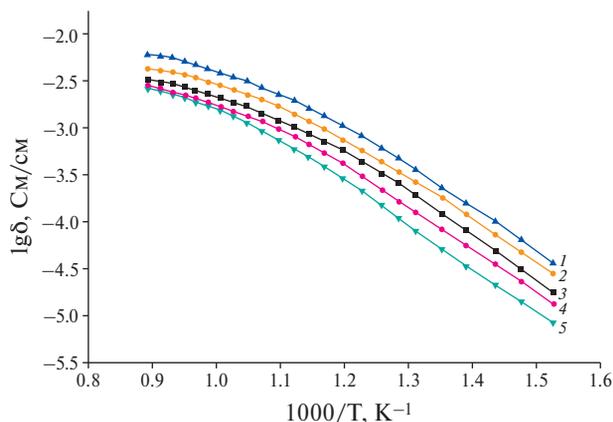


Рис. 7. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов со спекающей добавкой ZnO состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ $x = 0.15(1); 0.10(2); 0.20(3); 0.05(4); 0.25(5)$.

Представленные результаты показывают, что значения удельной электропроводности увеличиваются с температурой на участке от 300 до 700°C, затем достигают максимума при 600–800°C и перестают расти — выходят на плато. Такой вид кривых электропроводности обусловлен тем, что проводимость образцов в системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—La}_2\text{O}_3\text{—SrO—Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ увеличивается с повышением температуры до 600–700°C (в зависимости от состава), затем при этих температурах проводимость перестает расти, так как происходит изменение механизма проводимости с полупроводникового на металлический. Электропроводность в исследуемых твердых растворах осуществляется по нескольким возможным механизмам: в основном коллективизированными электронами по цепочке $\text{Co}^{3+}(\text{Ni}^{3+})\text{—O—Co}^{3+}(\text{Ni}^{3+})$ и перескоками электронов или дырок непосредственно между ионами $\text{Co}^{3+}(\text{Ni}^{3+})$ и $\text{Co}^{3+}(\text{Ni}^{2+})$.

Авторы работы [14] считают, что возникновение в синтезированных твердых растворах металлического типа проводимости обусловлено делокализацией

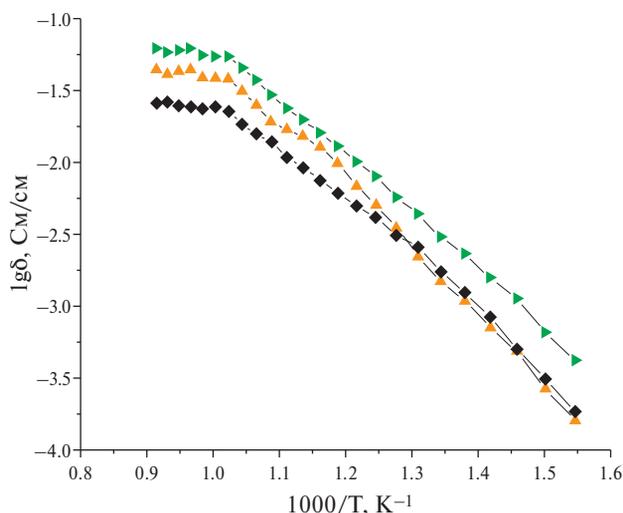


Рис. 8. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов состава: $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (u), $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (▲) — с комплексной добавкой; $\text{Gd}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (■) — без добавки.

Таблица 6. Значения удельной электропроводности (σ) образцов в системах $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ при 700°C

Керамика в системе $(\text{CeO}_2)_{1-\chi}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_\chi$ с добавкой 3% ZnO	$\sigma \cdot 10^{-2}$, См/см	E_a , эВ	Керамика в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ с добавкой 10% ПВС+5% $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\sigma \cdot 10^{-1}$, См/см	E_a , эВ
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	0,15	1,20	$\text{Gd}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	0.41	0.62
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,10}$	0,26	1,05	$\text{Gd}_{0,3}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	0.36	0.63
$(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$	0,35	1,03	$\text{Gd}_{0,35}\text{Sr}_{0,15}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	0.28	0.61
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,20}$	0,19	1,00	$\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	0.22	0.64
$(\text{CeO}_2)_{0,75}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,25}$	0,17	0,96	$\text{Gd}_{0,125}\text{La}_{0,125}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	0.59	0.61
			$\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	0.32	0.59

Таблица 7. Характеристики электронной и ионной составляющих электропроводности керамики в системах $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ (с добавкой 3% ZnO) и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ (с добавкой 10% ПВС+5% $\text{Al}(\text{OH})_3$)

Состав	T , $^\circ\text{C}$	t_i	t_e
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	400	0.82	0.18
	700	0.71	0.29
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,10}$	400	0.87	0.13
	700	0.78	0.22
$(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,15}$	400	0.89	0.11
	700	0.74	0.26
$\text{Gd}_{0,125}\text{La}_{0,125}\text{Sr}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	400	0.39	0.61
	700	0.03	0.97
$\text{Gd}_{0,3}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	400	0.30	0.70
	700	0.01	0.99
$\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_3$	400	0.27	0.73
	700	0.08	0.92

d -электронов $\text{Co}(\text{Ni})$ при взаимодействии атомов никеля и кислорода в цепочках $\text{Co}(\text{Ni})\text{--O--Co}(\text{Ni})$. Также из рис. 8 видно, что с увеличением содержания в твердых растворах оксида стронция проводимость образцов увеличивается.

Для сравнения в табл. 6 приведены значения удельной электропроводности керамики в системах $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$.

Метод Веста — Таллана позволяет определить числа переноса ионов и электронов, которые соответствуют доле ионной и электронной проводимости образца. В табл. 7 представлены числа переноса электронов и ионов для образцов различного состава. Таким образом, в твердых растворах в системе $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ электропроводность осуществляется по вакансионному механизму, преобладает ионная проводимость с числами ионного переноса $t_i = (0.89\text{--}0.71)$ в интервале температур $(300\text{--}700)^\circ\text{C}$, электропроводность образцов при 700°C в среднем составляет $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.31 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Из табл. 7 следует, что полученные твердые электроды обладают смешанной проводимостью с преобладанием электронной проводимости с числом переноса $t_e = 0.92\text{--}0.99$ и $t_i = 0.08\text{--}0.01$ при 700°C . Видно, что с повышением температуры резко возрастает вклад электронной составляющей в общую величину электропроводности, что связано с возникновением металлического типа проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместной кристаллизации солей синтезированы ксерогели, высокодисперсные порошки состава: $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25$); $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$); $\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$; $\text{Gd}_{0.125}\text{La}_{0.125}\text{Sr}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ со средним размером кристаллитов ~ 10 – 14 нм. В результате консолидации нанопорошков заданного состава методом холодного одноосного прессования (150; 100 МПа) с последующим спеканием (900–1300°C) получены керамические электролитные и катодные материалы. Полученные керамические материалы в интервале 600–1300°C являются однофазными твердыми растворами и обладают кубической структурой типа флюорита для системы CeO_2 – Nd_2O_3 , тетрагональной и орторомбической структурой типа перовскита в системе Gd_2O_3 – La_2O_3 – SrO – $\text{Ni}(\text{Co})_2\text{O}_{3-\delta}$ – La_2O_3 .

Керамические материалы характеризуются ОКР 64–81 нм (1300°C), открытой пористостью в интервале 7–42%, относительной плотностью 97–94%. Материалы на основе оксида церия обладают преимущественно ионным (числа переноса ионов $t_i = 0.71$ – 0.89 в интервале 300–700°C) типом электропроводности, обусловленным образованием подвижных кислородных вакансий при гетеровалентном замещении Ce^{4+} на Nd^{3+} ; $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.31 \cdot 10^{-2}$ См/см. Твердые растворы на основе никелата и кобальтита лантана обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0.59 \cdot 10^{-1}$ См/см с числами переноса $t_e = 0.92$ – 0.99 , $t_i = 0.08$ – 0.01 . Кобальтит лантана характеризуется более высокой электропроводностью по сравнению с никелатом гадолиния; для обоих твердых растворов характерно увеличение значения удельной электропроводности с ростом содержания оксида стронция.

Установлена соизмеримость значений КТР полученного электролитного материала на основе стабилизированного диоксида церия (CeO_2 – Nd_2O_3) 12.5–12.7 и катодных материалов на основе никелата гадолиния 13.0–13.5, что позволяет рассматривать эту пару керамических материалов как составляющую часть ТОТЭ.

По своим физико-химическим (открытая пористость, плотность, коэффициент термического расширения) и электрофизическим свойствам, связанным со структурными особенностями твердых растворов, полученные на их основе керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов и катодов среднетемпературных топливных элементов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maric R., Mirshekari G.* Solid Oxide Fuel Cells, From Fundamental Principles to Complete Systems. CRC Press, 2021. P. 256.
2. *Ponomareva A.A., Ivanova A.G., Shilova O.A., Kruchinina I.Yu.* Current state and prospects of manufacturing and operation of methane-based fuel cells (review) // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 1. P. 1–19.
3. *Ponomareva A., Babushok V., Simonenko E., Simonenko N., Sevast'janov V., Shilova O., Kruchinina I.* Influence of pH of solution on phase composition of samariumstrontium cobaltite powders synthesized by wet chemical technique // Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 87. № 1. P. 74–82. 4 June 2018.

4. Galushko A.S., Panova G.G., Ivanova A.G., Masalovich M.S., Zagrebelnyi O.A., Kruchinina I.Yu., Shilova O.A. An Overview of the Functional Ceramic and Composite Materials for Microbiological Fuel Cells // *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017. V. 8. № 4. P. 433–454.
5. Pachauri Y.K., Chauhan R.P. A study, analysis and power management schemes for fuel cells // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 43. P. 1301–1319.
6. Андриянов Н.И., Заевко М.Н., Долгова В.Н. Оценка текущего состояния водородной энергетики в России // *Инноватика и экспертиза*. 2021. № 2(32). С. 136.
7. Осинкин Д.А., Богданович Н.М., Береснев Н.М., Пикалова Е.Ю., Бронин Д.И., Зайков Ю.П. Обратимый твердооксидный топливный элемент для аккумулялирования и генерации электроэнергии // *Электрохимия*. 2018. № 54 (8). С. 740–746.
8. Борисов В.Н. Перспективы применения энергоустановок на топливных элементах в энергоснабжении. Твердооксидные топливные элементы: Сб. науч.-техн. ст. Снежинск: Изд-во ВНИИТФ, 2007.
9. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.
10. Pikalova E.Yu., Kalinina E.G. Solid oxide fuel cells based on ceramic membranes with mixed conductivity: improving efficiency // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90 (6). P. 703–749.
11. Fillionova E., Medvedev D. Recent progress in the design, characterization and application of LaAlO₃-based LaGaO₃-based solid oxide fuel cell electrolytes // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. H. 1991.
12. Nakamura A., Wagner J.B. Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. Iss. 8. P. 1542–1548.
13. Bagockij V.S., Osetrova N.V., Skuidi A.M. Toplivnye elementy, sovremennoe sostoyanie i osnovnye nauchno-tekhnicheskie problemy [Fuel cells, modern state and main scientific and technical problems] // *Elektrokhimiya — Electrochemistry*. 2003. V. 39. № 9. P. 1027–1045.
14. Pal'guez S.F., Gil'derman V.K., Zemcov V.I. Vysokotemperaturnye oksidnye elektronnye provodniki dlya elektrokhimicheskikh ustrojstv [High temperature oxide electronic conductors for electrochemical devices]. Moscow: Nauka Publ., 1990. 198 p.
15. Sadykov V., Usoltsev V., Yermeev N., Mezentseva N. Functional nanoceramics for intermediate temperature solid oxide fuel cells and oxygen separation membranes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. № 12. P. 2241–2250.
16. Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W. Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // *Catal. Today*. 2000. Vol. 56. P. 283–295.
17. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Kharlamova T.S., Muzykantov V.S. Perovskites and their nanocomposites with fluorite-like oxides as materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen-conducting membranes: mobility and reactivity of the surface/bulk oxygen as a key factor of their performance // *Perovskites: structure, properties and uses*. Nova Science Publishers Inc. 2010. P. 67–178.
18. Sal'nikov V.V., Pikalova E.Y. Raman and impedance spectroscopic studies of the specific features of the transport properties of electrolytes based on CeO₂ // *Phys. Solid State*. 2015. 57: 1944.
19. Tian C., Chan S.-W. Ionic Conductivities, Sintering Temperatures and Microstructures of Bulk Ceramic CeO₂ Doped With Y₂O₃ // *Solid State Ionics*. 2000. 134(1). 89–102 (2000).
20. Moghadasi M., Li M., Ma C., Du W., Pei Z. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties // *Ceramics International*. 2020. V. 46. № 10. P. 16966–16972.
21. Li Z., He Q., Xia L., Xu Q., Cheng C., Wang J., Ni M. Effects of cathode thickness and microstructural properties on the performance of protonic ceramic fuel cell (PCFC): A 3D modelling study // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 6. P. 4047–4061.
22. Kumar B.V.N., Samuel T., Bevara S., Rao K.R., Chirauri S. K. Bright blue emissions on UV-excitation of LaBO₃ (B = In, Ga, Al) perovskite structured phosphors for commercial solid-state lighting applications // *Chimica Techno Acta*. 2022. Vol. 9. P. 3–9.

23. *Симоненко Т.Л., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Синтез оксида $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$, перспективного в качестве катодного материала для современных твердооксидных топливных элементов // Неорганическая химия. 2021. Т. 66. № 5. С. 610–615.
24. *Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипов Е.В.* Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов // Успехи химии. 2021. 90 (6). С. 644–676.
25. *Tarutin A.P., Baratov S.A., Medvedev D.A.* Modernized Synthesis Technigue of Pr_2NiO_4 Based Complex Oxides Using Low-Temperature Salt Melts // Materials. 2022. V. 15. P. 6148.
26. *Kasyanova A.V., Tarutina L.N., Rudenko A.O., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A.* Ba(Ce, Zr)O₃-based electrodes for protonic ceramic electrochemical cells: towards highly compatible functionality and triple-conducting behavior // Ryss. Chem. Rev. 2020, vol. 89 (6), pp. 667–692.
27. *Kasyanova A.V., Lyagaeva Ju.G., Vdovin G.K., Murashkina A.A., Medvedev D.A.* Transport properties of LaYbO_3 -based electrolytes doped with alkaline earth elements // Electrochim Acta. 2023. Vol. 439. P. 141702
28. *Maksimchuk T., Filonova E., Mischenko D., Eremeev N., Sadovskaya E., Bobrikov I., Fetisov A., Pikalova N., Kolchugin A., Shmakov A., Sadykov V., Pikalova E.* High-Temperature Behavior, Oxygen Transport Properties, and Electrochemical Performance of Cu-Substituted Nd $1.6\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrode Materials // Appl. Sci. 2022. Vol. 12 (8). P. 3747–3773.
29. *Prasad D.H., Son J.-W., Kim B.-K., Lee H.-W., Lee J.-H.* Synthesis of nano-crystalline $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ electrolyte by novel sol-gel thermolysis process for IT-SOFCs // Journal of the European Ceramic Society. 2008. V. 28. P. 3107–3112.
30. *Kalinina M.V., Dyuskina D.A., Arsent'ev M.Y., Mjakin S.V., Shilova O.A.* Synthesis and Characterization of Ceria- and Samaria-Based Powders and Solid Electrolytes as Promising Components of Solid Oxide Fuel Cells // Ceramics. 2022. № 5. P. 1102–1114.
31. *Fathy A., Wagih A., Abu-Oqail A.* Effect of ZrO_2 content on properties of Cu-ZrO₂ nanocomposites synthesized by optimized high energy ball milling // Ceramics International. 2019. V. 45. № 2. P. 2319–2329.
32. *Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C.* Low temperature sintering and microstructural development of nano scale Y-TZP ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 16. 945(1996).
33. *GOST 473.4–81.* Izdeliya himicheski stoikie i termostoikie keramicheskie. Metod opredeleniya kajscheisya plotnosti i kajscheisya poristosti. [Products chemically resistant and heat-resistant ceramic. Method for determining apparent density and apparent porosity] Gosudarstvennyj standart SSSR [State standard of the USSR]. Standards publishing house. Moscow. 1981. 32 p.
34. *Mjakin S.V., Sychov M.M., Vasiljeva I.V.* Electron beam modification of solids: mechanisms, common features and promising applications. // Nova Science Publishers Inc. 2009.
35. *Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V., Kalinina M.V., Shilova O.A.* Relationship among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // Ceramics International. 2022. V. 48. P. 6245–6249.
36. *Shilova O.A., Antipov V.N., Tikhonov P.A., Kruchinina I.Y., Panova T.I., Morozova L.V., Moskovskaya V.V., Kalinina M.V., Tsvetkova I.N.* Ceramic nanocomposites based on oxides of transition metals of ionistors // Glass Physics and Chemistry. 2013. V. 39. P. 570–578.
37. *Pivovarova A.P., Strakhov V.I., Popov V.P.* On the mechanism of electron conductivity in lanthanum metaniobate // Technical Physics Letters. 2002. V. 28. P. 815–817.
38. *Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф.* Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
39. *Коваленко А.С., Шилова О.А., Морозова Л.В., Калинина М.В., Дроздова И.А., Арсентьев М.Ю.* Особенности синтеза и исследование нанокристаллической кобальто-никелевой шпинели // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 135–145.
40. *Гращенко Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В.* Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. № 4. С. 32–35.

УДК 544.478

ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2024 г. Черемисина О. А.¹, Сычёв М. М.^{1,2}, Долгин А. С.^{2,*}, Вишневская Т. А.¹,
Мальцева Н. В.¹, Волобуева А. С.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

²Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: dolgin.andrey@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.10.2023

Разработан способ получения первичных носителей катализаторов в форме блоков-сот с помощью аддитивных технологий. Разработан состав формовочного шликера, и оптимизированы его реологические свойства. Получены блочные катализаторы на основе первичных носителей, сформированных методом 3D-печати. Показано, что такие изделия имеют высокую производительность в процессе каталитического окисления CO кислородом воздуха и существует возможность ее дальнейшего увеличения за счет формирования каналов сложных геометрических форм, позволяющих интенсифицировать процессы тепло- и массообмена.

Ключевые слова: аддитивные технологии, прототипирование, 3D-печать, формовочные шликеры, реологические свойства, блочные катализаторы, каталитическое окисление CO

DOI: 10.31857/S0132665124010109, EDN: SHTHMG

ВВЕДЕНИЕ

Применение катализаторов в блочном исполнении, представляющих собой тонкослойное (30–50 мкм) каталитическое покрытие, сформированное на поверхности каналов-сот блочного керамического носителя, актуально для решения задач каталитической газоочистки от монооксида углерода [1–4]. Его преимуществом является высокая каталитическая активность при меньшем содержании активного металла в катализаторе. Задача придания блочному катализатору оптимальной геометрической формы решается использованием соответствующего первичного носителя. Аддитивные технологии могут быть успешно применены для создания воспроизводимых, сквознопористых керамических структур [5–11], в т.ч. носителей блочных катализаторов с различным дизайном каналов сложной геометрии, что позволяет интенсифицировать процессы тепло- и массообмена. Получение подобных изделий невозможно при использовании традиционных технологий.

Изготовление первичного носителя с применением аддитивных технологий включает в себя следующие стадии: моделирование носителя в программах систем

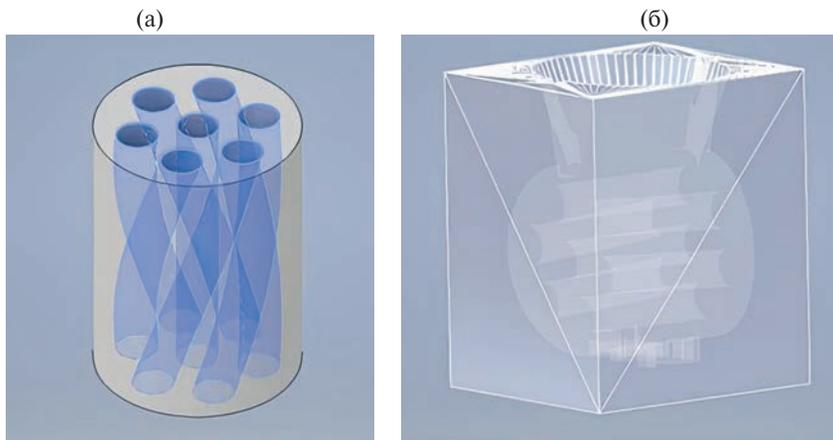


Рис. 1. Моделирование первичного носителя блочного катализатора: а) модель первичного носителя блочного катализатора, б) модель формы для литья первичного носителя блочного катализатора.

автоматизированного проектирования (САПР/CAD), моделирование формы для литья носителя, 3D-печать формы, приготовление шликера, литье в напечатанную форму, растворение формы, сушка заготовки (удаление связующего), спекание.

Изготовление литьевых форм с использованием аддитивных технологий для получения первичных носителей

Создание 3D-модели первичного блочного носителя катализатора с заданной геометрической формой каналов проводилась с использованием программного обеспечения AutodeskInventorProfessional (рис. 1а). Габариты образца представлены в табл. 1. Далее были смоделированы формы для литья первичных носителей катализаторов (рис. 1б).

Печать смоделированных форм для литья первичных носителей катализаторов проводили по технологии FDM на 3D-принтере Artillerysidewinder x1. Печать производили водорастворимым пластиком на основе поливинилового спирта (PVA), параметры печати представлены в табл. 2.

Подбор состава формовочного шликера и исследование его реологических свойств

Далее производились подбор состава формовочного шликера и исследование его реологических свойств. Реактивы, использованные в данной работе, представлены в табл. 3.

В качестве основного компонента использовали оксид алюминия марок ГРТ (реактивный глинозем) и А-64 (активный оксид алюминия), а также гидроксид алюминия — бемит. Перед проведением экспериментов исходный

Таблица 1. Габариты первичного носителя блочного катализатора

Свойство	Значение
Количество блоков, шт.	5
Диаметр блока, мм	15
Высота блока, мм	20
Количество отверстий, шт.	7
Диаметр отверстий, мм	3

Таблица 2. Параметры печати

Характеристики	Значение
Марка принтера	Artillery sidewinder x1
Марка пластика	Bestfilament
Вид пластика	PVA
Диаметр филамента, мм	1.75
Температура сопла, °C	180
Диаметр сопла, мм	0.4
Температура стола, °C	60
Скорость печати, мм/с	60
Обдув детали	+

гранулированный материал А-64 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, экструдаты диаметром 2 мм и длиной 5–10 мм) предварительно проходил механическую активацию в шаровой мельнице в течение 12 ч (образец «12шм») со скоростью 60 об/мин, объемом барабана 12 дм³, массой мелющих шаров 5 кг, загрузкой гранул оксида алюминия 1.5 дм³.

Поскольку форма для литья первичного носителя блочного катализатора после литья растворяется в воде, в качестве связки была выбрана воско-парафиновая смесь, которая является гидрофобной.

Для литья шликера в форму необходимо найти оптимальное соотношение «порошок — связка», чтобы шликер хорошо лился и в то же время в нем было минимальное количество связки для легкости ее последующего удаления.

Для выбора основного компонента (ГРТ/А-64/Бемит) и оптимального количества воско-парафиновой смеси (25/40/40 мас.%) были определены реологические характеристики шликеров (зависимости эффективной вязкости η (Па • с) и скорости сдвига D (с⁻¹) от прилагаемой нагрузки F (Па)) на приборе Physica MCR302 фирмы Anton Paar.

На рис. 2 представлена зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для шликеров с «ГРТ», «А-64» и «бемит». У шликеров с ГРТ/А-64/ бемитом разные начальные эффективные вязкости $\eta_0 = 29.9/40.6/14.6$ Па • с соответственно. При этом известно, что начальная эффективная вязкость зависит, прежде всего, от введенного количества воско-парафиновой смеси, а также от размера частиц оксидного или гидроксидного порошка.

Шликер с ГТР отличается значительно меньшим содержанием парафина, а также наименьшим размером частиц дисперсной фазы — практически не пористого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{уд} = 0.8$ м²/г)

Таблица 3. Перечень реактивов для формирования шликера

Название материала/ реактива	Формула	ГОСТ/ТУ	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г
Реактивный глинозем ГРТ	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	ТУ 14-194-280-2022	(D50*) 2.5 (D90**) 7.5	250
Активный оксид алюминия А-64 (12шм)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ГОСТ 8136-85	(D50*) 40 (D90**) 100	195
Моногидроксид алюминия бемит	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Sasol Pural	фракция менее 45	250

* 90% частиц имеют размер меньше указанного.

** 50% частиц имеют размер меньше указанного.

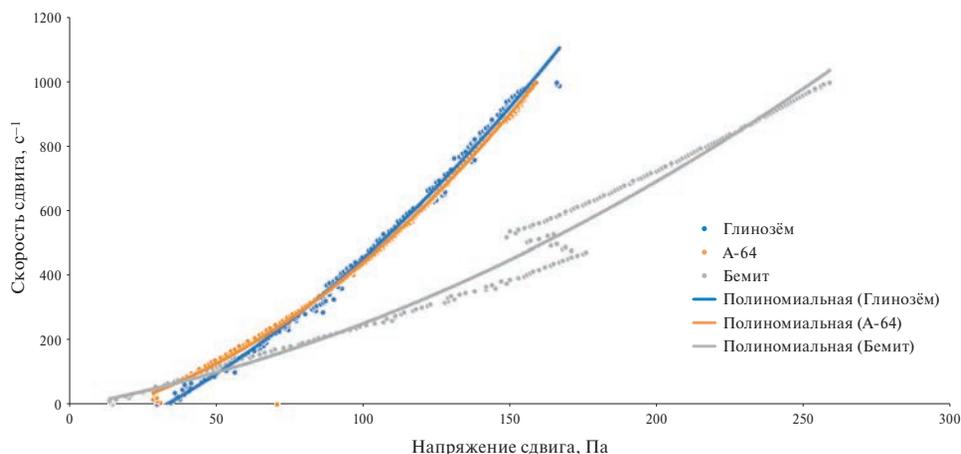


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для шликеров на основе порошков ГРТ, А-64 (12 шм) и бемита.

Шликеры «А-64» и «бемит» с одинаковым, повышенным в 1.6 раза по сравнению с «ГТР», содержанием воско-парафиновой смеси различаются по показателю эффективной вязкости. Она меньше у шликера с бемитом, частицы которого образованы за счет коагуляционных контактов высокодисперсных первичных частиц гидроксида алюминия и характеризуются пористостью ($S_{уд} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$). В отличие от бемита, удельная поверхность пор А-64 (12 шм) образована за счет конденсационно-кристаллизационных контактов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из рис. 2 следует, что наибольшим предельным напряжением сдвига обладает шликер на основе глинозема ГРТ, это препятствует растеканию шликера при низких напряжениях сдвига. При более высоких напряжениях сдвига вязкость падает, а скорость течения соответственно возрастает, обеспечивая заполнение литейной формы.

Таким образом, исходя из реологических характеристик, можно сделать вывод, что лучшим составом для изготовления первичных носителей для катализаторов оказался состав с глиноземом ГРТ.

Получение блочных катализаторов на основе первичных носителей

После литья выбранного шликера необходимо растворить пластиковую форму в воде. Затем из заготовки удаляется связующее: образец сушится в сушильном шкафу в засыпке кварцевого песка при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 200°C в течение 20 ч. Для придания образцу конечных свойств производится его термообработка: спекание в муфельной печи на воздухе со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1200°C , при последующей выдержке в течение 60 мин.

Процесс получения блочных катализаторов на основе первичных носителей, сформированных методом 3D-печати, представлен постадийной схемой на рис. 3.

Формирование каталитически активного слоя состава $\text{в\% мас.}: 5.5\text{CuO}-2.5\text{Co}_3\text{O}_4-9\text{CeO}_2-83\text{Al}_2\text{O}_3$ на поверхности первичного носителя осуществляется в два этапа (стадии 7 и 8).

На первом этапе (стадия 7) формируется тонкий слой ($\approx 1 \text{ мкм}$) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем нанесения водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (плотность — $1.104 \text{ г}/\text{см}^3$) и прокаливания при температурах 300 и 600°C (по 60 мин). Этот слой выполняет функцию

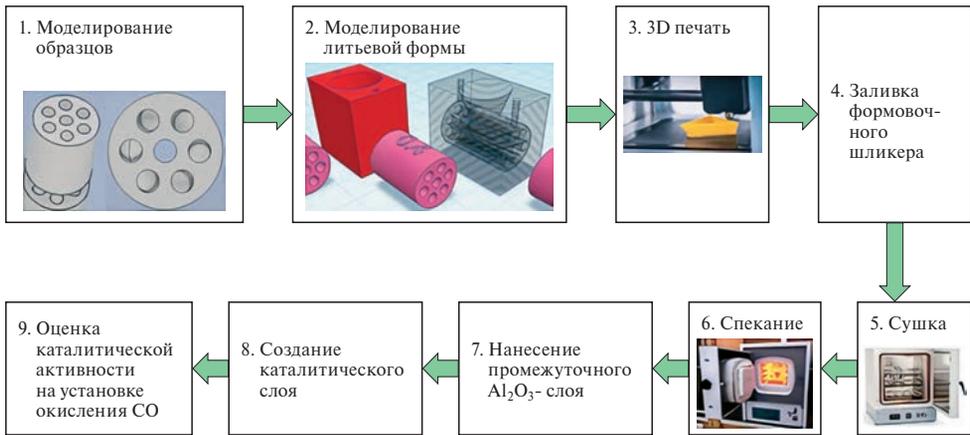


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения блочных катализаторов на основе первичных носителей, сформированных методом 3D-печати.

промежуточного алюмооксидного покрытия, обеспечивающего прочное закрепление каталитического слоя.

На втором этапе (стадия 8) на блочном носителе (с промежуточным Al₂O₃-покрытием) формируется каталитическое покрытие. Для этого предварительно готовится покрывная суспензия, содержащая оксиды меди, кобальта, церия, тонкодиспергированный γ-Al₂O₃, бемит, азотную кислоту и воду.

Покривная суспензия готовится следующим образом:

1) получение порошка катализатора (Co₃O₄, CuO, CeO₂) / Al₂O₃) посредством пропитки «по полной влагоемкости» [12–14] порошка А-64 (12шм) водным раствором солей Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Ce(NO₃)₃ · 6H₂O с последующей термообработкой при температурах 60–120–300–450–600°С по 3 ч;

2) получение покрывной суспензии из порошка (Co₃O₄, CuO, CeO₂, Al₂O₃), бемита AlOOH, азотной кислоты и воды при их тщательном перемешивании в шаровой мельнице в течение 1 ч. Полученная суспензия характеризуется плотностью ρ = 1.17 г/см³ и рН = 4.7.

Нанесение покрывной суспензии на блок с промежуточным Al₂O₃-слоем производится посредством многократного выполнения операции: окунание блока в суспензию; удаление центрифугированием ее излишков; термообработка при 300°С в течение 1 ч с контролем увеличения массы блока; в завершение блок термообработывается при температуре 600°С в течение 3 ч, в результате чего на поверхности носителя формируется прочно закрепленный оксидный каталитический слой [15–18]. Его средняя толщина (h_{кат.слоя}, мкм) оценивается исходя из массы каталитического покрытия (CuO, Co₃O₄, CeO₂, Al₂O₃) (m_{кат.слоя}, г — прирост массы блока за счет нанесения и термообработки покрывной суспензии), кажущейся плотности данного пористого композита (δ_к, г/см³) и геометрической поверхности первичного блочного носителя (Γ_б, м²/г) [18]:

$$h_{\text{кат.слоя}} = \frac{m_{\text{кат.слоя}} \cdot \Gamma_{\text{б}}}{\delta_{\text{к}}} \quad (1)$$

Определение каталитической активности

Определение каталитической активности полученного образца катализатора в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха проводилось на динамической проточной установке, схема которой представлена на рис. 4.

Условия проведения испытаний: объемная скорость газозвушного потока (ГВП) — 1.25 дм³/мин; температура 20–350°С; концентрация оксида углерода — 0.4% об.; влажность ГВП — 70% отн. Параметры каталитических блоков, установленных последовательно в реакторе: количество блоков — 2; диаметр блоков — 1.4 см; высота блоков общая — 3.4 см; количество каналов в поперечном сечении — 7; диаметр каналов на входе и выходе блоков — 0.2 см; геометрическая реакционная поверхность каналов 2-х блоков — 18 см²; масса каталитического покрытия, контактирующего с ГВП в реакционном объеме, — 0.47 г.

На рис. 5 приведена температурная кривая процесса окисления СО при загрузке реактора приготовленным катализатором.

Полученные результаты позволяют характеризовать образец на блочном носителе, изготовленном с применением аддитивных технологий, как достаточно эффективный среднетемпературный катализатор: температура зажигания — 130–140°С, 50%-ное окисление достигается при 220°С, а 98%-ное — при 350°С.

Для сравнительной оценки свойств каталитического контакта одного состава, но различного конструктивного исполнения удобно использовать показатель производительности исследуемых образцов в конкретных условиях испытаний. Этот показатель применительно к окислению СО характеризует количество СО, окисленного единицей массы катализатора в единицу времени. Для разработанного катализатора на 3D-носителе производительность составляет 0.011 моль СО/ч·см³ оксидного катализатора при 200°С, в то время как для стандартного

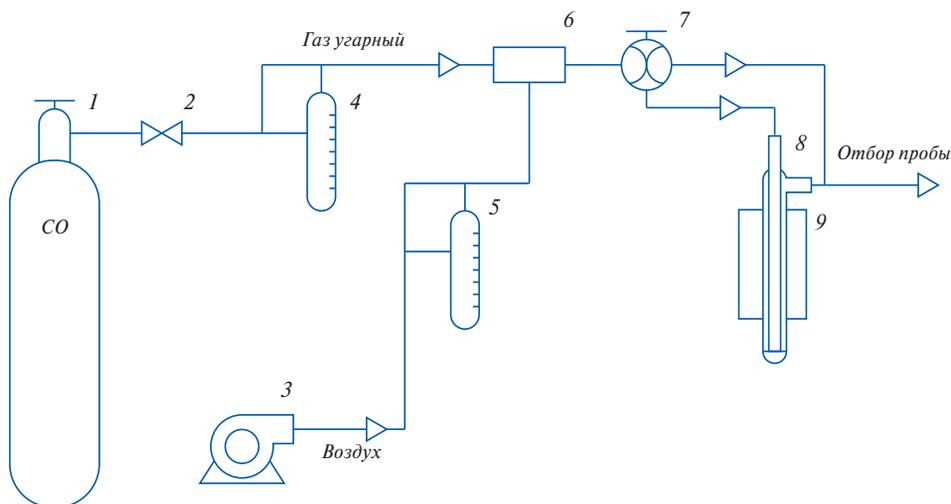


Рис. 4. Схема установки для определения каталитической активности образцов в реакции окисления СО кислородом воздуха: 1 — баллон с СО; 2 — кран тонкой регулировки; 3 — микрокомпрессор; 4 — реометр; 5 — ротаметр; 6 — смеситель; 7 — четырехходовой (лунный) кран; 8 — металлический трубчатый реактор; 9 — трубчатая печь.

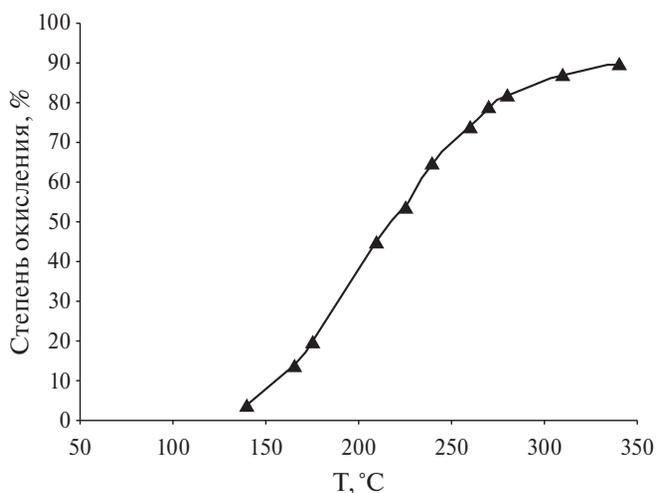


Рис. 5 — Температурные кривые процесса окисления СО кислородом воздуха образцами катализатора состава $5.5\text{CuO}-2.5\text{Co}_3\text{O}_4-9\text{CeO}_2-83\text{Al}_2\text{O}_3$ при $C_{\text{исх}} = 0.4\%$ об., $\tau = 0, 24$ с, $\varphi = 70\%$ отн.

гранулированного — в два раза ниже: 0.005 моль $\text{CO}/\text{ч}\cdot\text{см}^3$. Таким образом, наблюдается более высокая степень использования потенциально возможной активности катализатора. Воспользовавшись этим преимуществом блочного исполнения данного катализатора, представляется возможным снизить температуры эффективного окисления СО посредством развития геометрической поверхности носителя за счет увеличения числа каналов меньшего размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования разработан способ получения блочного носителя катализаторов со сложной геометрией каналов, с применением аддитивных технологий, выбран состав шликера, обеспечивающий заполнение формы и достаточную прочность первичного носителя, на котором можно закрепить промежуточный алюмооксидный слой. Промежуточное покрытие обеспечивает закрепление покрывной суспензии, из которой при термообработке формируется прочный пористый слой каталитического композита. Приготовленные блочные образцы (содержащие 0.09 г каталитического покрытия на 1 см^3 блочной шихты) при испытаниях в реакции окисления СО кислородом воздуха показали активность на уровне среднетемпературных катализаторов и более высокую производительность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания 1023033000085-7-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utegenova M.E., Sadenova M.A., Klemeš J.J.* Synthesis of Block Ceramic Catalyst Carriers Based on Natural Raw Materials and Metallurgical Slags // *Chemical Engineering Transactions*. 2019. V. 76. P. 151–156.
2. *Pantaleo G., Liotta L.F., Venezia A.M., Deganello G., Ezzo E.M., Kherbawi M. A., Atia H.* Support effect on the structure and CO oxidation activity of Cu-Cr mixed oxides over Al_2O_3 and SiO_2 // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 114. Issues 2–3. P. 604–611.
3. *Shiau C., Ma M.W., Chuang C.S.* CO oxidation over CeO_2 -promoted $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Effect of preparation method // *Applied Catalysis A: General*. 2006. V. 301. Issue 1. P. 89–95.
4. *Moretti E., Lenarda M., Storaro L., Talon A., Montanari T., Busca G., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Turco M., Bagnasco G., Frattini R.* One-step synthesis of a structurally organized mesoporous $\text{CuO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system for the preferential CO oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 335. Issue 1. P. 46–55.
5. *Zhu J., Wu P., Chao Y., Yu J., Zhu W., Liu Z., Xu C.* Recent advances in 3D printing for catalytic applications // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 433. Part 1. P. 134341.
6. *Parra-Cabrera C., Achille C., Kuhn S., Ameloot R.* 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 209–230.
7. *Xu X., He B., Wang Y., Xi Y., Liu D., Ji Z., Bai L., Dong F., Lu Z., Wang X.* Catalytic oxidation properties of 3D printed ceramics with Bouligand structures // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 474. P. 145504.
8. *Car F., Brnadić G., Tomašić V., Vrsaljko D.* Advanced preparation method of monolithic catalyst carriers using 3D-printing technology // *Prog Addit Manuf.* 2022 V. 7. P. 797–808.
9. *Dolgin A.S., Bogdanov S.P., Khristyuk N.A., Kozlov V.V., Sychev M.M.* Comparative Analysis of Triply Periodic Minimal Surface Corundum Products Obtained by 3D Printing // *Glass Physics and Chemistry*. 2019. V. 45. № 6. P. 514–519.
10. *Dolgin A.S., Makogon A.I., Bogdanov S.P.* Development of 3D Printing Technology with Ceramic Paste and Study of Properties of Printed Corundum Products // *Materials Science Forum*. 2021. V. 1040. P. 178–184.
11. *Diachenko S.V., Dolgin A.S., Khristyuk N.A., Lebedev L.A., Nefedova L.A., Pavlov S.B., Merenkov K.F., Ivkov V.I., Dmitrieva A.N.* 3D Printing of Ceramic Elements with Q-Surface Geometry for the Fabrication of Protective Barrier // *Ceramics*. 2023. V. 6. P. 912–921.
12. *Пахомов Н.А., Садыков В.А.* Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику / Российская академия наук. Сибирское отделение. Институт катализа имени Г. К. Борескова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 262.
13. *Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е., Мухленова И.П.* Технология катализаторов. 3-е изд., перераб. Ленинград: Химия, Ленингр. отд-ние, 1989. С. 271.
14. *Власов Е.А.* Исследование механизма формирования структуры окиси алюминия под влиянием физико-химических факторов: дис. канд. техн. наук. Ленинград, 1976. С. 141.
15. *Киришин А.И., Мальцева Н.В., Власов Е.А., Вишневецкая Т.А.* Пористые алюмоокисные слои, закрепленные на металлической поверхности, — вторичные носители платиновых катализаторов для блочных нейтрализаторов ВГ АТ // V Междунар. конгресс химических технологий. Москва, 12–14 октября 2004 г. М.: Менделеев, 2004. С. 91–93.
16. *Патент № 2486957.* Российская Федерация, С1. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления водорода для устройств пассивной рекомбинации: № 2011153119/04: заявл. 23.12.2011: опубл. 10.07.2013 / Мальцева Н. В., Власов Е. А., Постнов А. Ю., Вишневецкая Т. А., Шигорин Д. М., Ислентьев Д. В. 7 с.
17. *Патент № 2470708.* Российская Федерация, С2. Способ приготовления катализатора и катализатор окисления и очистки газов: № 2011102737/04: заявл. 25.01.2011: опубл. 27.12.2012 / Мальцева Н. В., Власов Е. А., Постнов А. Ю., Вишневецкая Т. А., Киришин А. И., Шляго Ю. И., Колодезников В. И., Шигорин Д. М., Разуваева Г. И. 7 с.
18. *Шигорин Д.М., Вишневецкая Т.А., Мальцева Н.В., Лаврищева С.А., Власов Е.А.* Формирование оксидных покрытий на металлических носителях // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2012. № 14 (40). С. 27–31.

УДК 546.05

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫМ СИНТЕЗОМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА**© 2024 г. Гаврилова М. А.^{1, *}, Гаврилова Д. А.¹, Шелеманов А. А.², Евстропьев С. К.^{1, 2, 3}**

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26
*e-mail: atonrud@yandex.ru

²Национальный государственный исследовательский университет ИТМО,
Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, лит. А

³АО «НПО ГОИ им. С. И. Вавилова»,
Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

Поступила в редакцию 13.02.2023

В работе исследованы особенности морфологии и свойств дисперсных порошков ZnO, полученных полимерно-солевым синтезом при использовании поливинилпирролидона. Процессы термической эволюции материалов при синтезе порошков были исследованы методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Кристаллическая структура, морфология, люминесцентные и адсорбционные свойства синтезированных нанопорошков были изучены методами рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, оптической и люминесцентной спектроскопии. Установлено, что добавки поливинилпирролидона уменьшают размер формирующихся кристаллов ZnO и оказывают существенное влияние на морфологию, люминесцентные и адсорбционные свойства материалов.

Ключевые слова: ZnO, поливинилпирролидон, нанокристаллы, адсорбция
DOI: 10.31857/S0132665124010117, **EDN:** SHQUXW

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный оксид цинка находит широкое применение в оптоэлектронике, сенсорике, различных экологических и медицинских приложениях. Исследованию различных методов синтеза этого материала и его свойствам посвящено большое число работ [1–22].

Оксидные материалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных фотокатализаторов. Оксид цинка является широкозонным полупроводником ($E_g = 3.37$ eV) [23, 24], и для возбуждения этого фотокатализатора обычно используется УФ-излучение [16, 25]. Для модификации структуры, спектральных и фотокаталитических свойств ZnO часто используются добавки других оксидов: MgO [9, 16, 17], Al₂O₃ [5, 26, 27], SnO₂ [28] и другие. Изменение свойств материалов при введении добавок определяется совокупным действием нескольких факторов: изменениями размеров кристаллов [1, 28, 29], электронной структуры

материала [1, 30], формированием структурных дефектов в кристаллической решетке [9, 23]. Наличие в кристаллах оксида цинка структурных дефектов приводит к модификации электронной структуры материала, расширяет спектральный диапазон fotocувствительности материала и изменяет его fotocatalитические и люминесцентные свойства [9, 11, 31–33]. Многочисленными исследованиями [1, 9, 30, 32, 43–45] установлено, что люминесценция кристаллов ZnO в видимой области спектра связана с различными дефектами в их структуре и зависит от их зарядового состояния и морфологии материала.

Хорошо известно, что процессы адсорбции и гетерогенного fotocatalиза протекают на поверхности материалов. Поэтому fotocatalитические и адсорбционные свойства fotocatalизаторов, в том числе оксида цинка, существенно зависят от величины их удельной поверхности и морфологии.

Разработке методов синтеза высокодисперсных fotocatalитических материалов на основе оксида цинка, обладающих развитой поверхностью, посвящено много работ, например [11, 14, 15, 18, 19, 33, 34]. Для получения наноструктур на основе ZnO часто используют различные жидкостные методы: осаждение из растворов [19, 20], золь-гель [9, 19, 20, 35], полимерно-солевой синтез [4–6], методы твердотельного или растворного горения [13, 36] и другие [11].

Жидкостной полимерно-солевой метод, основанный на использовании растворов солей металлов и растворимых органических полимеров, является простым и универсальным способом получения высокодисперсных материалов и однородных покрытий различного химического состава [4–6, 27, 28].

ПВП является водорастворимым органическим полимером, часто применяемым в полимерно-солевом синтезе оксидных материалов [4–6] и широко используемым для стабилизации в растворах различных наночастиц [1, 4, 6, 20, 37]. Молекулы поливинилпирролидона способны образовывать в растворах комплексы с ионами цинка [20, 37] и способствуют повышению однородности структуры синтезируемых наноматериалов [6, 20].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавок поливинилпирролидона при синтезе дисперсных порошков ZnO на их морфологию, люминесцентные и адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навески нитрата цинка растворялись в дистиллированной воде при комнатной температуре и смешивались с водным раствором поливинилпирролидона (ПВП) (К30; $M_w = 25000–35000$). Полученную смесь упаривали до состояния геля с последующей термообработкой при 550°C в течение 2 ч. Используемый температурно-временной режим термообработки обеспечивал полное разложение

Таблица 1. Количества исходных компонентов, использованных для синтеза

Образец	Zn1	Zn2	Zn3	Zn4
Zn(NO ₃) ₂ , г	2.501	2.501	2.501	2.501
ПВП, г	2.500	2.501	–	–
H ₂ O, мл	50	50	50	50
Разбавленный р-р NH ₃ ($6 \cdot 10^{-6}$ М)	–	18 капель	–	18 капель

ПВП и солей металлов и образование кристаллов ZnO [28, 38]. Два других образца ZnO были синтезированы термическим разложением нитрата в тех же условиях. Массы и объемы компонентов, использованных для синтеза ZnO, приведены в табл. 1.

Известно, что изменение pH раствора нитрата цинка за счет добавления раствора аммиака приводит к ступенчатому образованию $Zn(OH)NO_3$ и коллоидных частиц $Zn(OH)_2$ [39], которые могут выступать в качестве центров кристаллизации при термообработке гелеобразной смеси. Это может привести к формированию пространственных структур с различной морфологией и свойствами. Так, например, в работе [40] полимерно-солевым синтезом были получены структуры оксида цинка в форме «цветов» в системе $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3$, что связано с гетерогенной кристаллизацией ZnO на других оксидных наночастицах, формирующихся при более низкой температуре термообработки. Поэтому в работе при синтезе образцов Zn2 и Zn4 был добавлен раствор аммиака с целью оценки возможности варьирования морфологии и свойств порошка ZnO за счет изменения условий кристаллизации в процессе термообработки.

Последовательность фазовых и химических превращений, протекающих при термообработке полученных после сушки гелей, предшествующих образцам Zn1 и Zn2, была исследована методом дифференциального термического анализа с помощью прибора Shimadzu DTG-60, работающего в режиме DTA/TGA в воздушной атмосфере и температурном диапазоне 24–600°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Полученные порошкообразные образцы ZnO были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения Rigaku SmartLab 3 (CuK α , 40 kV, 44 mA) с использованием пакета программ Rigaku SmartLab Studio II. Идентификацию фаз проводили с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-2, параметры элементарной ячейки были рассчитаны по методу Ритвельда. Средний размер кристаллов ZnO был рассчитан на основании полученных данных по формуле Шеррера.

Исследование морфологии полученных порошков осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа TescanVega 3 SBH. Измерение спектров фотолюминесценции синтезированных порошков в спектральном диапазоне 300–800 нм осуществлялось на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS50B.

Адсорбционные свойства порошков исследовали в их суспензиях, приготовленных добавлением 0.01 г ZnO к 3 мл раствора красителя Chicago Sky Blue (CSB) концентрации 0.01 г/л. Этот краситель применялся ранее в [9, 28] для оценки фотокаталитических свойств материалов. В водных растворах красителя наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом $\lambda_{max} = 612$ нм. Экспериментально определенная зависимость оптической плотности водных растворов CSB на этой длине волны от концентрации красителя была использована для определения концентрации красителя в исследуемых растворах. Изменение концентрации CSB в ходе адсорбции на порошках ZnO определяли с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS. Процесс адсорбции осуществляли в темноте при комнатной температуре. Измерения проводили каждые 5 мин в течение первых 15 мин, далее каждые 10 мин в течение последующих 45 мин, затем временной интервал между измерениями был увеличен и последнее измерение проводили спустя 7200 мин после начала эксперимента.

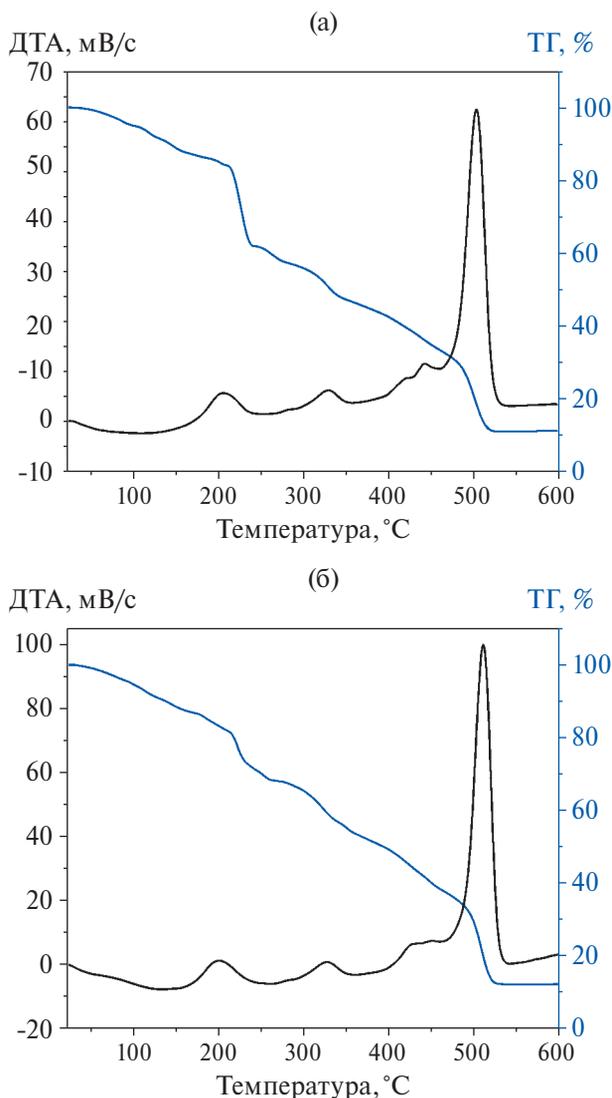


Рис. 1. Данные ДТА-ТГ анализа хода термической эволюции материалов при синтезе порошков Zn1 (а) и Zn2 (б), проведенном с использованием добавок ПВП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Термическая эволюция материалов в процессе синтеза

На кривых ДТА-ТГ анализа хода термической эволюции материалов при синтезе порошков Zn1 и Zn2, полученных с использованием добавок ПВП, потери веса материалов и небольшой эндотермический эффект, наблюдаемые на начальных стадиях термообработки (24–200°C), связаны с удалением воды (рис. 1).

Потери веса и термические эффекты, наблюдаемые в температурном диапазоне 200–500°C, отражают процессы постепенного разложения ПВП и нитрата

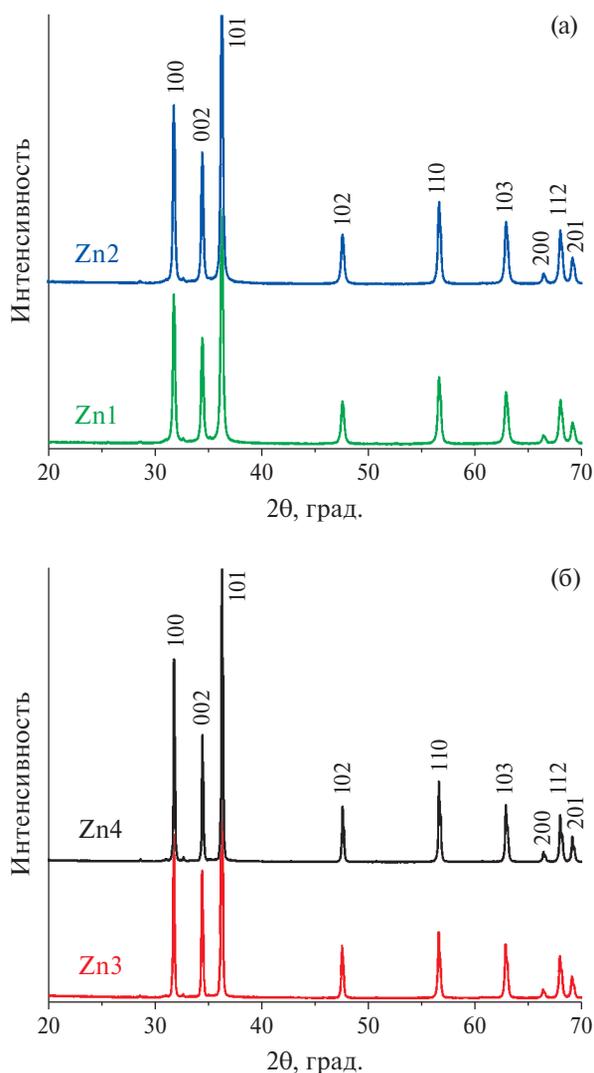


Рис. 2. Рентгенограммы порошков, полученных с применением (а) и без применения (б) добавок ПВП.

цинка [41, 42]. Так, по данным [42], в температурном диапазоне 200–300°C ПВП трансформируется в «полиамид-полиэтилен»-подобный композиционный органический материал, который, в свою очередь, превращается в частицы аморфного углерода при температурах $T > 300^\circ\text{C}$. Интенсивный пик экзотермического эффекта, наблюдаемый при $\sim 500^\circ\text{C}$, определяется окислительно-восстановительной реакцией органических остатков с нитратом цинка. Из рисунка видно, что добавление к исходной смеси небольших количеств раствора аммиака практически не оказывает влияния на ход эволюции материалов в процессе их термообработки. Рис. 1 свидетельствует о том, что полное разложение исходных соединений достигается при температурах термообработки, превышающих $\sim 530\text{--}540^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ

На рентгенограммах синтезированных порошков все наблюдаемые пики принадлежат гексагональным кристаллам ZnO со структурой вюрцита (рис. 2). Соотношения интенсивностей различных пиков на дифрактограммах одинаково для образцов Zn1, Zn3 и близко к стандартным значениям (PDF card 01-070-8072), что свидетельствует об отсутствии текстуры в полученных порошках. Средние размеры кристаллов в образцах Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4 составили 26 ± 3 ; 30 ± 4 ; 48 ± 8 и 58 ± 12 нм соответственно. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии добавок ПВП на размер формирующихся кристаллов оксида цинка.

Известно [1], что добавки ПВП способствуют уменьшению размера формирующихся наночастиц ZnO при их получении методом осаждения из раствора ацетата цинка. При этом механизм влияния ПВП на размер частиц ZnO определяется взаимодействием молекул полимера с поверхностью формирующихся наночастиц и препятствием их росту и агрегации в жидкой фазе.

При получении наноматериалов полимерно-солевым методом образование оксидных кристаллов происходит на стадии термообработки органо-неорганических композитов при повышенных температурах [28, 38]. Наблюдаемое уменьшение размеров кристаллов ZnO при введении ПВП в исходные растворы связано с обильным газовыделением на стадии термообработки материалов, что обеспечивает пространственное разделение формирующихся оксидных частиц [43].

На основании данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что различия в параметрах кристаллической решетки синтезированных нами кристаллов ZnO невелико и рассчитанные величины близки к параметрам решетки кристаллов, полученных другими методами [21, 44].

Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические снимки полученных порошков ZnO иллюстрируют влияние добавки ПВП на их морфологию (рис. 3). Электронно-микроскопические снимки показали, что порошки Zn3 и Zn4, полученные путем термического разложения нитрата цинка, состоят из плотных частиц, формирующих агрегаты микронного размера. Образцы Zn1 и Zn2, синтезированные с применением полимерно-солевого метода, обладают развитой губчатой структурой поверхности, которая формируется за счет обильного выделения газов на стадии термообработки исходных материалов.

Следует отметить значительное различие между морфологией порошков, полученных с добавками ПВП в настоящей работе (рис. 3), и тонких и прозрачных высокооднородных покрытий, синтезированных ранее в присутствии ПВП в [4].

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки гексагональных кристаллов оксида цинка, полученных различными методами

Параметр	Полимерно-солевой синтез		Термическое разложение нитрата		Гидротермальный синтез* ([21])	Электро-разрядный (дуговой) метод ([42])	PDF card 01-070-8072
	Zn1	Zn2	Zn3	Zn4			
a=b, Å	3.2504	3.2502	3.2495	3.2498	3.2500	3.2565	3.2465
c, Å	5.2066	5.2058	5.2043	5.2054	5.2070	5.2189	5.2030
V, Å	47.639	47.625	47.591	47.610	47.640	47.929	47.491

*Данные приведены для температуры синтеза 180°C и его продолжительности 24 ч.

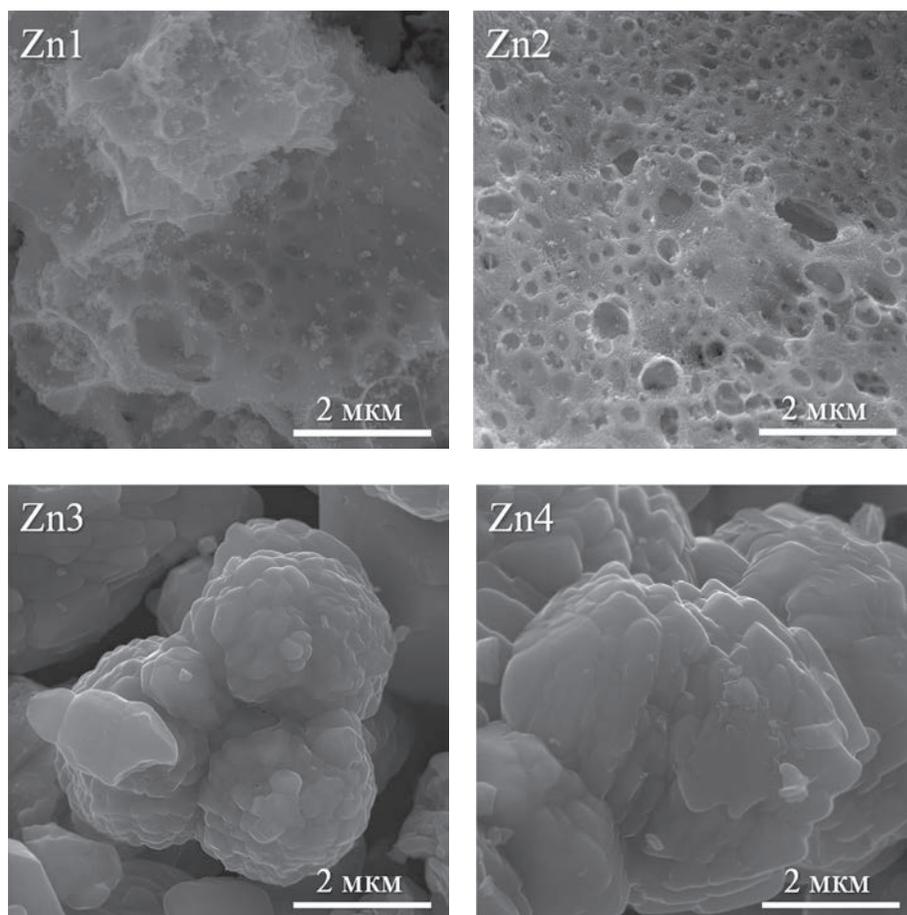


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки порошков Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4.

Покрытия из оксида цинка, сформированные на поверхности стекол в [4], состояли из плотно упакованных, одинаковых по размеру сферических частиц, полностью покрывающих поверхность подложек. Различие в морфологии тонких покрытий и порошков может объясняться различием в пространственных условиях газовой выделения при их получении [43], а также влиянием взаимодействия формирующихся нанокристаллов оксида цинка с поверхностью стеклянных подложек при получении тонких покрытий [22].

Однако в представленной работе на основании данных электронно-микроскопического анализа можно сделать вывод о существенном изменении морфологии порошков ZnO за счет добавления в состав исходных материалов ПВП, что выражается в формировании более мелких частиц и развитой пористой морфологии поверхности по сравнению с образцами, полученными без добавления этого полимера.

Спектры фотолюминесценции нанопорошков

На спектрах фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex.}} = 356 \text{ нм}$) порошков оксида цинка (рис. 4) в синей части спектра наблюдаются полосы люминесценции, связанные с наличием в кристаллах ZnO различных структурных дефектов — вакансий Zn

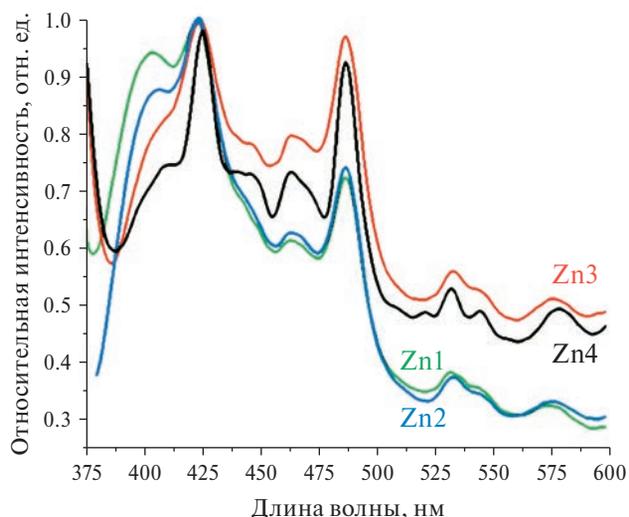


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4 при длине волны возбуждения люминесценции 356 нм.

($\lambda_{\max} \sim 407$ нм) [44], межузельных ионов цинка ($\lambda_{\max} = 425; 440; 460; 488$ нм) [45]. В более длинноволновом спектральном диапазоне видны полосы люминесценции ($\lambda_{\max} = 530; 575$ нм), связанные с кислородными вакансиями в кристаллах оксида цинка [30, 31, 46].

Из рис. 5 видно, что условия синтеза порошков оказывают заметное влияние на интенсивность полос люминесценции различных структурных дефектов. Так, более высокая интенсивность полос люминесценции, связанных с кислородными вакансиями, наблюдается в спектрах порошков Zn3 и Zn4, синтезированных без добавок ПВП, интенсивности полос эмиссии с максимумом $\lambda_{\max} \sim 407$ нм, приписываемых вакансиям Zn, выше в спектрах пористых порошков Zn1 и Zn2, полученных с использованием ПВП.

Кинетика адсорбции диазокрасителя

Изучение кинетики процессов адсорбции органических веществ из растворов на поверхности твердых материалов, в том числе оксида цинка [9, 17, 23], является предметом интенсивных исследований. Зависимости относительной концентрации красителя в растворах от продолжительности процесса адсорбции порошками ZnO демонстрируют, что быстрое изменение концентрации CSB во всех растворах происходит в течение первых 120 мин процесса адсорбции и в дальнейшем скорость процесса существенно уменьшается (рис. 5).

Из рис. 5 видна существенная разница в кинетике адсорбции порошками, полученными с добавками ПВП в исходные растворы, и порошками, синтезированными без добавок полимера. Изменение концентрации красителя в растворах, содержащих порошки Zn3 и Zn4, практически прекращается при продолжительности процесса адсорбции более 120 мин. Это может объясняться малой адсорбционной емкостью этих порошков, состоящих, по данным электронно-микроскопического анализа (рис. 3), из плотных частиц микронного размера.

Кинетика адсорбции красителя порошками, имеющими пористую структуру (Zn1 и Zn2), состоит из двух участков: быстрое уменьшение концентрации красителя в течение первых 120 мин процесса и медленная адсорбция CSB, наблюдаемая в течение 7200 мин. Также нужно отметить значительно большую адсорбционную емкость этих пористых материалов по сравнению с порошками Zn3 и Zn4. Медленная, но существенная по количеству удаляемого из растворов красителя адсорбция CSB пористыми порошками, протекающая при продолжительности процесса более 120 мин, может определяться диффузией красителя внутрь пористых частиц ZnO.

Среди кинетических моделей адсорбции органических соединений из растворов на поверхность оксида цинка можно выделить модель псевдо-первого порядка. Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка, предложенное Лагергреном [47], имеет вид:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f \cdot (q_e - q_t), \quad (1)$$

где q_t (ммоль/г) — количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t , q_e — равновесная адсорбционная емкость сорбента, k_f (мин⁻¹) — константа скорости адсорбции, t — продолжительность процесса адсорбции (мин).

На вставке рис. 5 показаны зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ для первого и быстрого этапа адсорбции CSB продолжительностью 120 мин, которые рассчитаны в предположении, что для адсорбции на внешней поверхности частиц ZnO за это время достигается адсорбционное равновесие и $q_e = q_{120}$. Видно, что все зависимости близки к линейным, а полученные значения коэффициентов детерминации $R^2 > 0.9$ позволяют сделать вывод о том, что скорость адсорбции диазокрасителя на внешней поверхности частиц ZnO хорошо описывается кинетическим уравнением (1).

Определенные с помощью графика $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (рис. 5а), значения констант скорости адсорбции k_f довольно велики ($k_f > 0.035$ мин⁻¹). Величины k_f , полученные ранее в [23], для скорости адсорбции красителя метиленового синего на наночастицах ZnO (размеры 20–50 нм), синтезированных золь-гель методом,

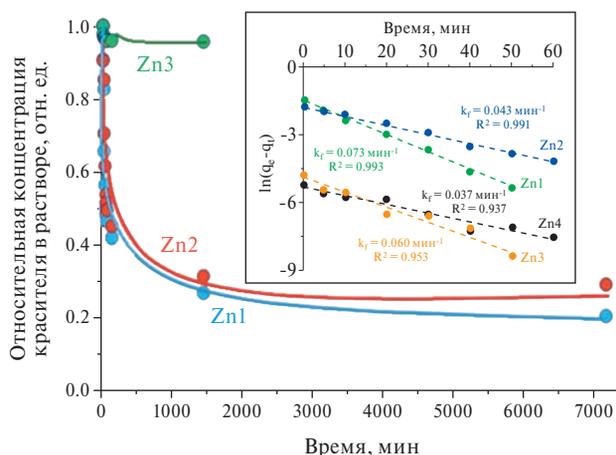


Рис. 5. Изменение относительной концентрации красителя в растворе при его адсорбции на поверхности порошков Zn1, Zn2, Zn3 и зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, построенные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя на поверхности порошков Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4.

составляли $0.019\text{--}0.027\text{ мин}^{-1}$. Относительно небольшая разница в скоростях адсорбции обусловлена как схожестью структуры красителей, так и близостью размеров наночастиц ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлен полимерно-солевой синтез дисперсных порошков ZnO с применением поливинилпирролидона и проведено исследование их структуры, люминесцентных и адсорбционных свойств. Показано, что процессы разложения нитрата цинка, ПВП и формирования кристаллов ZnO протекают в ходе термообработки исходных материалов в температурном диапазоне $250\text{--}530^\circ\text{C}$.

Установлено, что добавки поливинилпирролидона изменяют размер формирующихся кристаллов ZnO, оказывают существенное влияние на морфологию, люминесцентные и адсорбционные свойства материалов. Порошки, полученные с применением ПВП, обладают развитой пористой структурой и состоят из нанокристаллов меньшего размера по сравнению с аналогами, синтезированными без использования этого полимера. Показано, что добавление аммиачной воды в исходные растворы не оказывает существенного воздействия на формирование нанокристаллов ZnO.

Влияние добавок ПВП в исходные растворы проявляется и в спектрах фотолюминесценции синтезированных порошков ZnO, определяя изменение соотношения интенсивностей различных полос люминесценции в видимой части спектра, связанных с разными структурными дефектами оксида цинка.

Добавки ПВП оказывают сильное влияние на адсорбционные свойства полученных порошков ZnO. Материалы, полученные с применением добавок ПВП, демонстрируют существенно большую адсорбционную емкость при удалении из растворов диазокрасителя Chicago Sky Blue. Скорость адсорбции диазокрасителя на внешней поверхности синтезированных частиц ZnO хорошо описывается кинетическим уравнением псевдо-первого порядка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование было частично поддержано Российским научным фондом (грант № 20-19-00559).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge W., Wong G. K.L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: preparation and optical properties // Applied Physics Letters. 2020. V. 76. № 20. P. 2901–2903.
2. Chiu W.S., Khiew P.S., Cloke M., Isa D., Tan T.K., Radiman S., Abd-Shukor R., Abd. Hamid M.A., Huang N.M., Lim H.N., Chia C.H. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue // Chemical Engineering Journal. 2010. V. 158. P. 345–352.

3. *Singh A.K., Pal P., Gupta V., Yadav T.P., Gupta V., Singh S.P.* Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc oxide quantum dots using *Eclipta alba* // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 203. P. 40–48.
4. *Евстропьев С.К., Сошников И.П., Хребтов А.И.* Формирование покрытий на основе ZnO с использованием растворов, содержащих высокомолекулярный поливинилпирролидон // *Письма в ЖТФ*. 2016. Т. 42. № 9. С. 49–55. [*Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Khrebtov A.I.* The formation of ZnO-based coatings from solutions containing high-molecular polyvinylpyrrolidone // *Technical Physics Letters*. 2016. V. 42. № 5. P. 468–470.]
5. *Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B.* Spectral properties of ZnO and ZnO-Al₂O₃ coatings prepared by polymer-salt method // *Optical Engineering*. 2016. V. 55. № 4. 047108.
6. *Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Evstropiev K.S.* Transparent bactericidal ZnO nanocoatings // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2017. V. 28. № 7. P. 102.
7. *Konstantinou I.K., Albanis T.A.* TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 49. № 1. P. 1–14.
8. *Gaya V.I., Abdullah A.H.* Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008. V. 9. № 1. P. 1–12.
9. *Бульга Д.В., Евстропьев С.К.* Кинетика адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя нанокompозитом ZnO-MgO // *Оптика и спектроскопия*. 2022. Т. 130. № 9. С. 1455–1463.
10. *Vimonses V., Chong M.N., Jin B.* Evaluation of the physical properties and Photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 132. № 1–2. P. 201–209.
11. *Morkoç J., Özgür Ü.* Zinc oxide: Fundamentals Materials and Device Technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 76 p.
12. *Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W.* A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 81. № 1. P. 536–551.
13. *Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L.* The solution combustion synthesis of ZnO powder for the Photodegradation of phenol // *Ceramics*. 2022. V. 5. № 4. P. 928–946.
14. *Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А.* Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // *Журнал Сибирского федерального университета*. 2010. Т. 2. С. 153–173.
15. *Bhattia S., Verma N.* Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects // *Materials Research Bulletin*. 2017. V. 95. P. 468–476.
16. *Uribe-López M.C., Hidalgo-López M.C., López-González R., Frías-Márquez D.M., Núñez-Nagueira G., Hernández-Castillo D., Alvarez-Lemus M.A.* Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2021. V. 404. 112866.
17. *Priyadarshini B., Behera S.S., Rath P.P., Sahoo T.R., Parhi P.K.* Adsorption of xylenol orange dye on nano ZnO: kinetics, thermodynamics and isotherm study // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1832. 050043.
18. *Sun Y., Chen L., Bao Y., Zhang Y., Wang J., Fu M., Wu J., Ye D.* The applications of morphology controlled ZnO in catalysis // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 12. P. 188.
19. *Xu S., Wang Z.L.* One-dimensional nanostructures: solution growth and functional properties // *Nano Research*. 2011. V. 4. P. 1013–1098.

20. *Gutul T., Rusu E., Condur N., Ursaki V., Goncarenco E., Vlazan P.* Preparation of poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized ZnO colloid nanoparticles // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. V. 5. P. 402–406.
21. *Júnior E.A.A., Nobre F.X., da Silva Sousa G., Cavalcante L.S., de Moraes Chaves Santos M.R., Souza F.L., de Matos J.M.E.* Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing // *RSC Advances*. 2017. V. 7. 24263.
22. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V.* Role of the interaction between forming nanocrystals and glass surface on the structure and properties of ZnO-based films // *Materials Today Chemistry*. 2020. V. 17. 100291.
23. *Irani M., Mohammadi T., Mohebbi S.* Photocatalytic degradation of Methylene Blue with ZnO nanoparticles; a joint experimental and theoretical study // *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2016. V. 60. № 4. P. 218–225.
24. *Srinivasa Rao L., Venkatappa Rao T., Naheed Sd., Venkateswara Rao V.* Structural and optical properties of zinc magnesium oxide nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 203. P. 133–140.
25. *Chen X., Wu Z., Liu D., Gao Z.* Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V. 12. P. 143.
26. *Hou Q., Meng F., Sun J.* Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl₂O₄ films prepared by atomic layer deposition // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 144.
27. *Maslennikov S.Yu., Evstropiev S.K., Gridchin V.O., Soshnikov I.P.* Photoactive ZnO-Al₂O₃ transparent coatings and nanocomposites prepared by a simple polymer-salt synthesis // *Semiconductors*. 2019. V. 53. № 16. P. 38–40.
28. *Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Yu., Maslennikov S.Yu., Kolobkova E.V., Bagrov I.V.* Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO-SnO₂ coatings prepared by polymer-salt method // *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*. 2019. V. 142. 107587.
29. *Balta A.K., Ertek Ö., Eker N., Okur İ.* MgO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses // *Materials Sciences and Applications*. 2015. V. 6. P. 40–47.
30. *Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D.* Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2005. V. 81. P. 759–762.
31. *Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D.* Mechanisms of ZnO Luminescence in the Visible Spectral Region // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V. 125. P. 372–378.
32. *Zeng X., Duan G., Li Y., Yang S., Xu X., Cai W.* Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls // *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20. № 4. P. 561–572.
33. *Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S. M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D.* Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2005. V. 81. P. 759–762.
34. *Wang X., Ahmad M., Sun H.* Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: solution phase synthesis and applications // *Materials*. 2017. V. 10. 1304.
35. *Spanhel L., Anderson M.A.* Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids // *Journal of the American Chemical Society*. 1991. V. 113. P. 2826–2833.
36. *Vahdat Vasei H., Masoudpanah S.M.* Structure, optical and photocatalytic properties of cuboid ZnO particles // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 11. P. 112–120.
37. *Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Никонов Н.В., Евстропьев К.С.* Особенности взаимодействия в водных растворах молекул поливинилпирролидона с ионами цинка и серебра по данным ИК-спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. № 4.

- C. 687–690. [Volkova N.A., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Evstropiev K.S. Features of interactions of polyvinylpyrrolidone molecules with zinc and silver ions in aqueous solutions according to IR spectroscopy data // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. № 4. P. 738–741.]
38. *Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V.* Polymer-salt synthesis and characterization of MgO-ZnO ceramic coatings with the high transparency in UV spectral range // *Optical Materials*. 2018. V. 82. P. 81–87.
39. *Evstropiev S.K., Vasiliev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltentkov I.A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification of organics contaminations decomposition // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. 2018. V. 134. P. 45–50.
40. *Khomutinnikova L.L., Evstropiev S.K., Danilovich D.P., Meshkovskii I.K., Bulyga D.V.* Structural engineering of photocatalytic ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ composites // *Journal of Composites Science*. 2022. V. 6. P. 331.
41. *Maneva M., Petrov N.* On the thermal decomposition of Zn(NO₃)₂·6H₂O and its deuterated analogue // *Journal of Thermal Analysis*. 1989. V. 35. P. 2297–2303.
42. *Borodko Y., Lee H. S., Joo S.H., Zhang Y., Somorjai G.* Spectroscopic study of the thermal degradation of PVP-capped Rh and Pt nanoparticles in H₂ and O₂ environments // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. № 2. P. 1117–1126.
43. *Шелеманов А.А., Нурьев Р.К., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Киселев В.М.* Влияние поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства ZnO-MgO нанокомпозитов, полученных полимерно-солевым методом // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 9. С. 1176–1181. [*Shelemanov A.A., Nuryev R.K., Evstropiev S.K., Kiselev V.M., Nikonorov N.V.* The influence of polyvinylpyrrolidone on the structure and optical properties of ZnO-MgO nanocomposites synthesized by the polymer-salt method // *Optics and Spectroscopy*. 2021. V. 129. № 9. P. 1176–1181.]
44. *Jeong S.-H., Kim B.-S., Lee B.-T.* Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient // *Applied Physics Letters*. 2003. V. 82. № 16. P. 2625.
45. *Das D., Mondal P.* Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering // *RSC Advances*. 2014. V. 4. P. 35735–35743.
46. *Бураков В.С., Тарасенко Н.В., Невар Е.А., Неделько М.И.* Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления // *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. № 2. С. 89–97.
47. *Lagergren S.* Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe // *Kungliga Svenska Vetenskapakademiens Handlingar*. 1898. V. 24. № 4. P. 1–39.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 544.723.212

СОРБЦИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ НА КАЛИЙ-ТИТАНАТНЫХ
НАНОТРУБКАХ, ДОПИРОВАННЫХ МАГНИЕМ

© 2024 г. Беспрозванных Н. В., Ершов Д. С.*, Морозов Н. А., Куриленко Л. Н.,
Кучаева С. К., Синельщикова О. Ю.

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

**e-mail: ershov.d.s@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.10.2023

Исследовано взаимодействие водного раствора нитрата стронция с допированными магнием калий-титанатными нанотрубками, синтезированными методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. Установлено, что после 2 ч выдержки в растворе при комнатной температуре наибольшую сорбционную емкость проявил состав с замещением 10 ат.% титана магнием. Полученные результаты показывают перспективность использования допированных магнием калий-титанатных нанотрубок в качестве адсорбентов ионов стронция из водных растворов.

Ключевые слова: титанаты калия, нанотрубки, допирование магнием, сорбция ионов стронция

DOI: 10.31857/S0132665124010123, **EDN:** SHOOPA

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные сточные воды, а также отработанное ядерное топливо являются основным источником различных высокотоксичных загрязнителей воды, в том числе ионных примесей тяжелых металлов. Эти ионы могут проникать и накапливаться на разных уровнях пищевой цепи, они не поддаются биологическому разложению и наносят существенный ущерб и живым организмам, и окружающей среде [1]. Сорбционные технологии доказали свою эффективность в борьбе за снижение содержания радионуклидов в сточных водах. А прогресс в разработке и получении наноструктурированных неорганических материалов вызвал растущий интерес научной общественности в связи с возможностью улучшения характеристик стерического удерживания при сочетании таких функциональных возможностей, как ионообменная способность, структурная гибкость, а также склонность к специфическому взаимодействию с катионами целевых металлов [2]. Слоистые титанаты щелочных металлов уже несколько десятков лет демонстрируют большой потенциал для использования в качестве адсорбентов и ионообменников для удаления нежелательных катионов и/или анионов металлов. Так, силико-титанаты, наноразмерные титанатные композиты и титанаты щелочных металлов обладают особой селективностью по отношению к катионам свинца, ртути, кадмия, меди, никеля и дихромат-анионам [3–8], а титанат натрия еще и эффективен для выделения и фиксации изотопов стронция из жидких

радиоактивных отходов [9]. Следует отметить, что стронций-90 (^{90}Sr) является одним из наиболее распространенных радионуклидов из-за своей сложности и длительного периода полураспада [10]. Авторы [11] говорят об особой необходимости извлекать ^{90}Sr из сточных вод, поскольку он очень радиотоксичен, а его химическое сходство с кальцием способствует легкому присоединению к костям и костному мозгу. В вышеуказанной работе было показано, что материал из титаната бария является эффективным адсорбентом для извлечения стронция из морской воды, он обладает высокой емкостью и селективностью по стронцию с коэффициентом распределения $K_d = 863$ мл/г, что в шесть раз выше, чем у титаната натрия, разновидности которого использовали ранее [9, 12]. Таким образом, поиск новых, наиболее эффективных адсорбентов, предназначенных для извлечения ионов стронция, среди слоистых титанатов щелочных металлов — весьма актуальная задача.

Данная работа является логичным продолжением [13], где было установлено преимущество допированных магнием калий-титанатных нанотрубок в реакции извлечения ионов стронция из водного раствора. Цель настоящего исследования: синтез нанотрубок на основе полититанатов калия $\text{K}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ с добавлением MgO методом соосаждения соответствующих гидроксидов с последующей гидротермальной обработкой полученного осадка, а также более подробное изучение влияния их состава на сорбционные характеристики по отношению к ионам Sr^{2+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе методом совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наноразмерные порошки титанатов калия с замещением 0, 2.5, 4, 6, 8 и 10 ат.% титана магнием.

В качестве исходных реактивов использовали: TiCl_4 (ос.ч., «12–3»), MgNO_3 и KOH (х.ч.), NH_4OH (ос.ч., «23–5»). Тетрахлорид титана (TiCl_4) смешивали с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:5 при охлаждении в кристаллизаторе, заполненном льдом, при постоянном перемешивании. Полученную смесь помещали в холодильник до тех пор, пока раствор не станет прозрачным (около 12 ч).

Концентрацию оксида титана в конечном растворе определяли весовым методом, для чего аликвоту осаждали сильно разбавленным раствором NH_4OH и полученный осадок прокаливали при 1000°C в фарфоровых тиглях. Раствор нитрата магния готовили растворением сухого нитрата магния в дистиллированной воде.

Необходимое по стехиометрии количество титансодержащего раствора смешивали с заранее приготовленным раствором нитрата магния. Соосаждение гидроксидов проводили сильно разбавленным раствором аммиака при $\text{pH} \sim 9$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с AgNO_3), а затем высушивали при 80°C .

Далее осадок смешивали с 10 М раствором KOH на магнитной мешалке в течение 1 ч. Готовую суспензию помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем (заполнение составляло 80% от максимального объема) и затем нагревали до 180°C в течение 24 ч.

Продукты реакции отмывали дистиллированной водой от остатков непрореагировавшего KOH до отрицательной реакции на фенолфталеин и высушивали при температуре 100°C .

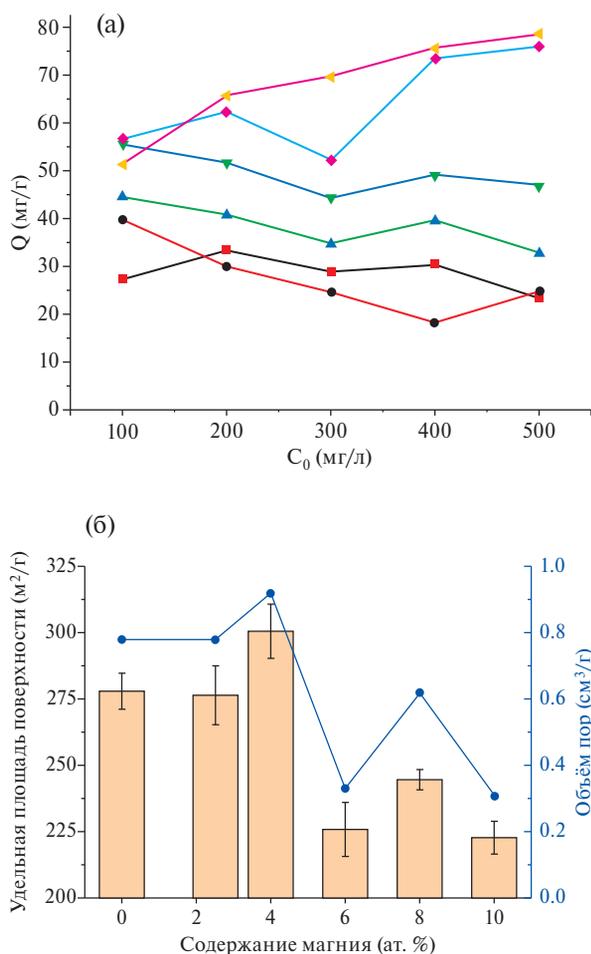


Рис. 1. (а) — часть изотерм сорбции ионов стронция; (б) — удельная площадь поверхности и размер пор в зависимости от количества замещенного титана.

Для проведения эксперимента по сорбции ионов стронция были отобраны 6 проб полученных ранее составов массой 20 мг с замещением титана магнием от 0 до 10 ат.%. Далее данные композиции будут обозначаться как 0, 2.5, 4, 6, 8 и 10 (в соответствии с рассчитанным процентным содержанием магния). К отобранным образцам приливали 20 мл водного раствора нитрата стронция с концентрациями 100, 200, 300, 400 и 500 мг/л в пересчете на ионы стронция. Полученные растворы подвергали постоянному перемешиванию в течение двух часов для достижения сорбционного равновесия. Затем образец фильтровали и определяли остаточную концентрацию ионов стронция в водном растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре iSE3000. Определение содержания Sr^{2+} производили в пламени ацетилен — воздух в стехиометрическом соотношении газов (t пламени = $2200^\circ C$). Абсорбционная длина волны для стронция равна 460.7 нм. Погрешность измерений для использованных концентраций раствора составляет до 1%.

Таблица 1. Химический состав образцов по данным микрорентгеноспектрального анализа

Образец	Ti (ат.%)	Mg (ат.%)	K (ат.%)	O (ат.%)
0	28.9±0.1	0.0±0.0	8.9±0.1	62.3±0.1
2.5	28.6±0.2	0.6±0.2	8.5±0.3	62.2±0.1
4	28.4±0.2	1.0±0.2	8.6±0.1	62.0±0.1
6	29.1±0.2	2.0±0.1	5.7±0.2	63.3±0.1
8	29.1±0.2	2.6±0.3	5.0±0.1	63.3±0.1
10	28.9±0.1	3.3±0.1	4.2±0.2	63.6±0.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам проведенных измерений были построены изотермы сорбции в диапазоне исходных концентраций 100–500 мг/г, которые представлены на рис. 1, а.

Как видно из полученных данных, в составах 8 и 10 сорбционная емкость с увеличением содержания ионов стронция в растворе возрастает. При этом стоит отметить, что не наблюдается корреляции с удельной площадью поверхности или размером пор для исследуемых частиц, о чем сообщалось в литературе ранее [14] (рис. 1, б). Наблюдаемый эффект, возможно, связан с тем, что согласно химическому составу, определенному микрорентгеноспектральным анализом (табл. 1), при увеличении содержания магния происходит снижение концентрации калия в нанотрубках. Такое изменение может быть связано с замещением магнием не только позиций титана, образующих каркас нанотрубок, но и частично позиций калия в межслоевом пространстве, что изменяет его размеры.

Атомный радиус калия больше, чем у магния, поэтому больше внутреннего пространства высвобождается для встраивания ионов стронция внутрь трубок. Наибольшая сорбционная емкость ионов стронция составила 78.83 мг/г для состава 10. Однако эти данные носят предварительный характер, т.к. необходимо определить величину сорбционной емкости как при больших, так и при меньших концентрациях раствора, содержащего Sr^{2+} , а также дополнить значениями при его различных температурах. При этом полученные результаты исследования показали увеличение сорбционной емкости по ионам стронция в сравнении с имеющимися литературными данными для аналогичных структур с 66.72 до 78.82 мг/г [15].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Института химии силикатов РАН (номер 0081-2022-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biswas A., Chandra B.P., Prathibha C. Highly efficient and simultaneous remediation of heavy metal ions (Pb(II), Hg(II), As(V), As(III) and Cr(VI)) from water using Ce intercalated and ceria decorated titanate nanotubes // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 612. P. 155841.

2. *Alby D., Charnay C., Heran M., Prelot B., Zajac J.* Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity — A review // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 344. P. 511–530.
3. *Anthony R.G., Philip C.V.* Selective adsorption and ion exchange of metal cations and anions with silico-titanates and layered titanates // *Waste Manage.* 1993. V. 13. P. 503–512.
4. *Wang A., Si Y., Yin H., Huo J., Chen J.* Synthesis of Na-, Fe-, and Mg-containing titanate nanocomposites starting from ilmenite and NaOH and adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) cations // *Mater. Sci. Eng. B.* 2019. V. 249. P. 114411.
5. *Di Bitonto L., Volpe A., Pagano M., Bagnuolo G., Mascolo G., La Parola V., Di Leo P., Pastore C.* Amorphous boron-doped sodium titanates hydrates: Efficient and reusable adsorbents for the removal of Pb²⁺ from water // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 324. P. 168–177.
6. *Yanlin M., Zhaoping D., Zepeng L., Quanzhi L., Yuhang W., Weisha D.* Adsorption characteristics and mechanism for K₂Ti₄O₉ whiskers removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) cations in wastewater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 106236.
7. *Saleh R., Zaki A.H., Farghali A.A., Taha M., Mahmoud R., El-Ela F.I.A.* Consecutive removal of heavy metals and dyes by a fascinating method using titanate nanotubes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 104726.
8. *Motlochova M., Slovak V., Plizingrova E., Lidin S.* Highly-efficient removal of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) from water by novel lithium, sodium and potassium titanate reusable microrods // *RSC Adv.* 2020. V. 10. P. 3694–3704.
9. *Mishra S.P., Srinivasu N.* Ion exchangers in radioactive waste management IV. Radiotracer studies on adsorption of strontium ions over sodium titanate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1992. V. 162. № 2. P. 299–305.
10. *Isnard H., Aubert M., Blanchet P.* Determination of ⁹⁰Sr/²³⁸U ratio by double isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometer with multiple collection in spent nuclear fuel samples with in situ ⁹⁰Sr/⁹⁰Zr separation in a collision-reaction cell // *Spectrochim. Acta Part B.* 2006. V. 61. P. 150–156.
11. *Guévara C., Hertz A., Brackx E., Barré Y., Grandjean A.* Mechanisms of strontium removal by a Ba-titanate material for the wastewater treatment // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. Iss. 5. P. 4948–4957.
12. *Guan W., Pan J., Ou H., Wang X., Zou X., Hu W., Li C., Wu X.* Removal of strontium(II) ions by potassium tetratitanate whisker and sodium trititanate whisker from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and thermodynamics // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 167. Iss. 1. P. 215–222.
13. *Sinelshchikova O.Y., Maslennikova T.P., Besprozvannykh N.V., Gatina E.N.* Sorption of Strontium Ions on Potassium-Titanate Nanoparticles of Various Morphology Obtained under Hydrothermal Conditions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 549–554.
14. *Filipowicz B., Pruszyński M., Krajewski S., Bilewicz A.* Adsorption of ¹³⁷Cs on titanate nanostructures // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 301. P. 889–895.
15. *Kasap S., Piskin S., Tel H.* Titanate nanotubes: preparation, characterization and application in adsorption of strontium ion from aqueous solution // *Radiochim. Acta* 2012. V. 100. № 12. P. 925–929.