

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

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



ТОМ 50

№ 4

2024



НАУКА

— 1727 —

- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новые кластеры-прекурсоры $K3$, $K4$, $K6$, $K11$ для самосборки кристаллических структур семейства $Li_{40}P_4Ge_{20}-oP64$ и семейства $Li_{40}P_{24}-oP64$
Шевченко В. Я., Илюшин Г. Д. 369
- Об одном фундаментальном свойстве контакта (удара) жестких упругих тел
Шевченко В. Я., Орыщенко А. С., Перевислов С. Н. 380
- Синтез и исследование систем $La_2O_3-SiO_2$, полученных на основе каолина или тетраэтоксисилана
Нифталиев С. И., Кузнецова И. В., Лыгина Л. В., Пономарева Н. И., Плотникова С. Е., Миронов С. С., Ким К. Б., Чан Нъян Ань 389
- Сравнительное исследование керамических материалов, полученных различными методами синтеза из порошков и ксерогелей на основе диоксида циркония
Федоренко Н. Ю., Белоусова О. Л., Мякин С. В., Ершов Д. С., Ефимова Л. Н. 398
- Токсичность кварцоидных стекол, содержащих цезий
Цыганова Т. А., Соколов А., Лушанкин Я. П., Старицын С. В., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н. 408
- Синтез гидроксипатита, замещенного ионами РЗЭ элементов (La^{3+} , Ce^{3+})
Голованова О. А. 414
- Влияние способа получения на характеристики поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3
Мякин С. В., Сызранцев В. В. 427
- Электрическая проводимость твердых растворов на основе голландита, полученных в системе $Cs_2O-Al_2O_3-TiO_2$ методом сжигания
Синельщикова О. Ю., Беспрозванных Н. В., Ершов Д. С. 435
- Стеклообразование в системе $As-Se-SbBr_3$
Самигуллин М. Э., Белых А. В., Михайлов М. Д., Семенча А. В., Тверьянович А. С. 443

УДК 548.736

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: НОВЫЕ КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K3, K4, K6, K11 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ И СЕМЕЙСТВА $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$

© 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

²Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники (КККиФ)
НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 119333, Москва, Ленинский пр. 59
e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 5.04.24

После доработки 9.04.24

Принята к публикации 11.07.24

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ ($V = 1082.85 \text{ \AA}^3$, $Pnma$), $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ ($V = 955.14 \text{ \AA}^3$, $Pnma$). Для кристаллической структуры $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ установлены 36 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4$. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием кластеров-прекурсоров $K11 = 0 @ 11(\text{Li}_5(\text{LiGe}_5))$ в виде пентагональных пирамид LiGe_5 с 5 атомами Li, расположенными на пяти гранях пирамиды, колец $K3 = @3(\text{Li}_2\text{P})$ и атомов-спейсеров Li. Для кристаллической структуры $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ установлены 55 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4$ и 6. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием кластеров-прекурсоров в виде 6-атомных сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0 @ 6(\text{Ti}_4\text{P}_2)$, $K6(4b) = 0 @ 6(\text{Ti}_4\text{P}_2)$, 3-атомных колец $K3 = 0 @ 3(\text{TiP}_2)$ и $K3 = 0 @ 3(\text{Ti}_2\text{P})$, и тетраэдров $K4 = 0 @ 4(\text{Ti}_3\text{P})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ и $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$, $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K3, K4, K6, K11

DOI: 10.31857/S0132665124040014, EDN: QCMLHY

ВВЕДЕНИЕ

В базе данных кристаллических структур интерметаллических соединений ICSD [1–3] наибольшее число соединений характеризуются пространственной группой $Pnma$, которая установлена для 789 двойных соединений A_nB_n , 2925 тройных соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{C}_n$ и 886 четверных соединений $\text{A}_n\text{B}_n\text{C}_n\text{D}_n$.

Три кристаллохимических семейства с пространственной группой $Pnma$ и с 64 атомами в элементарной ячейке, которые занимают только частные c -позиции в плоскостях m (010) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рентгеноструктурные данные химических соединений

Соединение	Группа симметрии	Параметры ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$
$\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-}oP64$ [4]	$P n m a$	10.360, 4.307, 24.267	1082.8
$\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Si}_{20}\text{-}oP64$ [4]	$P n m a$	10.243, 4.278, 23.976	1050.9
$\text{Ti}_5\text{P}_3\text{-}oP64$ [5]	$P n m a$	24.843, 3.426, 11.223	955.1
$\text{Nb}_5\text{P}_3\text{-}oP64$ [6]	$P n m a$	25.384, 3.433, 11.483	1000.7
$\text{Nb}_5\text{As}_3\text{-}oP64$ [7]	$P n m a$	26.070, 3.520, 11.787	1081.6
$\text{Ta}_5\text{P}_3\text{-}oP64$ [8]	$P n m a$	25.321, 3.401, 11.461	987.1
$\text{Hf}_5\text{As}_3\text{-}oP64$ [9]	$P n m a$	27.388, 3.611, 12.305	1217.1
$\text{Sm}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-}oP64$ [10]	$P n m a$	17.440, 4.100, 24.920	1781.9
$\text{Eu}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-}oP64$ [11]	$P n m a$	17.170, 4.060, 24.880	1734.4
$\text{Eu}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9\text{-}oP64$ [11]	$P n m a$	17.600, 4.120, 24.740	1793.9

Уникальное кристаллохимическое семейство состоит из тройных соединений $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-}oP64$ и $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Si}_{20}\text{-}oP64$ ([4], табл. 1). Параметры ромбической ячейки $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-}oP64$: $a = 10.359 \text{ Å}$, $b = 4.307 \text{ Å}$, $c = 24.267 \text{ Å}$, $V = 1082.85 \text{ Å}^3$. Последовательность Вайкоффа для 16 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{16} . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений не известен.

Второе кристаллохимическое семейство состоит из $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-}oP64$ [5], $\text{Nb}_{40}\text{P}_{24}\text{-}oP64$ [6], $\text{Nb}_{40}\text{As}_{24}\text{-}oP64$ [7], $\text{Ta}_{40}\text{P}_{24}\text{-}oP64$ [8], $\text{Hf}_{40}\text{As}_{24}\text{-}oP64$ [9] (табл. 1). Параметры ромбической ячейки $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-}oP64$: $a = 24.843 \text{ Å}$, $b = 3.426 \text{ Å}$, $c = 11.223 \text{ Å}$, $V = 955.14 \text{ Å}^3$, $Pnma$). Последовательность Вайкоффа также имеет вид c^{16} . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений не известен.

Третье кристаллохимическое семейство состоит из $\text{Sm}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-}oP64$ [10], $\text{Eu}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-}oP64$ [11], $\text{Eu}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9\text{-}oP64$ [11] (табл. 1). Последовательность Вайкоффа для 16 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{16} . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений не известен.

Все другие немногочисленные кристаллохимические семейства с индексом Пирсона $oP64$ характеризуются удвоенным значением короткого вектора трансляций b и последовательности Вайкоффа имеют вид c^nd^m . Например, кристаллическая структура $\text{Ba}_8\text{Au}_{40}\text{Ge}_{16}\text{-}oP64$ [12] ($\text{Ba}_8\text{Au}_{40}\text{Ga}_{16}\text{-}oP64$ [13]) характеризуется параметрами ромбической ячейки: $a = 8.895 \text{ Å}$, $b = 7.175 \text{ Å}$, $c = 20.658 \text{ Å}$, $V = 1318.43 \text{ Å}^3$ и последовательностью Вайкоффа c^8d^4 .

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-}oP64$ и $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-}oP64$. Установлены кластеры-прекурсоры K3, K4, K6, K11, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-}oP64$ и $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-}oP64$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [14–17] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супрамолекулярном уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением компьютерных методов [3].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [3], 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 -й координационной сфере данного атома. В табл. 2, 3 приведено локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей атомов для **Li₄₀P₄Ge₂₀-oP64** и **Ti₄₀P₂₄-oP64**.

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 кластеров-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.

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 Li₄₀P₄Ge₂₀-oP64

Значения координационных чисел атомов Li равны 9 (1 атом), 10 (1 атом), 11 (1 атом), 12 (2 атома), атомов Ge — 9 (1 атом), 10 (1 атом), 11 (1 атом), 12 (2 атома) и атома P равны 9 (табл. 2)

Установлены 36 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (1 вариант), 3 (28 вариантов), 4 (7 вариантов) (табл. 4).

Рассматривается самосборка кристаллической структуры с участием кластеров-прекурсоров $K11 = 0 @ 11(\text{Li}_5\text{LiGe}_5)$ в виде пентагональных пирамид LiGe_5 с 5 атомами Li, расположенными на пяти гранях пирамиды, колец $K3 = @3(\text{Li}_2\text{P})$ и атомов-спейсеров Li8 и Li12 (рис. 1). Центр кластера-прекурсора LiGe_5 находится в позиции 8d (0.25, 0.66, 0.89) и центр кластера-прекурсора Li_2P находится в позиции 8d (0.19, 0.58, 0.66).

Образование димера происходит при связывании кластеров $K11$ и $K3$ с индексом связывания $Pc = 5$ (рис.1).

При связывании димеров $(K11 + K3) + (K11 + K3)$ образуется тетрамер с симметрией $g = -1$ (с центром в позиции 4b) и индексом связывания $Pc = 10$. На этой стадии происходит локализация атомов-спейсеров Li12 и Li8, находящихся над и под плоскостью XZ.

Таблица 2. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре **Li₄₀P₄Ge₂₀-oP64**

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	5Li + 10Ge	15	44	102	188	299
Li2	6Li+ 1P1Ge	11	41	91	179	279
Li3	6Li + 1P1Ge	11	42	93	178	278
Li4	8Li +5Ge	13	45	98	179	281
Li5	8Li + 5Ge	13	46	105	183	303
Li6	8Li+1P + 4Ge	13	48	104	190	289
Li7	7Li + 2P + 3Ge	12	39	100	175	276
Li8	6Li + 1P + 4Ge	11	42	104	183	282
Li11	7Li + 2P + 2Ge	11	45	101	173	288
Li12	7Li+ 1P + 3Ge	11	43	98	173	280
P1	9Li	9	40	94	169	270
Ge1	7Li + 2Ge	9	41	89	174	282
Ge2	10Li + 2Ge	12	44	97	176	291
Ge3	10Li + 2Ge	12	44	97	186	291
Ge4	9Li + 2Ge	11	43	101	183	293
Ge5	8Li + 2Ge	10	43	98	179	294

Таблица 3. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре **Ti₄₀P₂₄-oP64**

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
P1	4P + 7Ti	11	48	106	192	308
P2	9Ti	9	40	100	185	314
P3	2P + 8Ti	10	40	105	200	324
P4	4P + 7Ti	11	48	111	214	321
P5	2P + 8Ti	10	43	106	196	314
P6	9Ti	9	40	99	190	310
Ti1	5P + 7Ti	12	44	113	203	328
Ti2	5P + 8Ti	13	47	115	211	337
Ti3	5P + 8Ti	13	49	115	203	312
Ti4	5P + 6Ti	11	46	120	215	349
Ti5	5P + 8Ti	13	51	124	225	351
Ti6	4 P + 10Ti	14	52	118	217	342
Ti7	5P + 7Ti	12	44	110	199	332
Ti8	4P + 10Ti	14	53	111	198	331
Ti9	5P + 8Ti	13	46	110	202	325
Ti10	5P + 8Ti	13	47	109	202	320

Таблица 4. $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}$ -*oP64*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, и 4 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

Две структурные единицы
2:Li1(1)(1@15) P1(1)(1@9)
Три структурные единицы
3:Li1(1)(1@15) Li7(1)(1@12) Li12(0)(1)
3:Li1(1)(1@15) Li7(1)(1@12) Li12(1)(1@11)
3:Li1(1)(1@15) Li8(0)(1) Li11(1)(1@11)
3:Li1(1)(1@15) Li8(1)(1@11) Li11(1)(1@11)
3:Li1(1)(1@15) Li8(1)(1@11) Li12(1)(1@11)
3:Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge3(1)(1@12)
3:Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@12)
3:Li12(1)(1@11) Ge3(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li2(1)(1@11) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li2(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1)
3:Li2(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9)
3:Li2(1)(1@11) Li12(1)(1@11) Ge5(1)(1@10)
3:Li2(1)(1@11) Li6(1)(1@13) Ge1(1)(1@9)
3:Li2(1)(1@11) Li6(1)(1@13) Ge2(1)(1@12)
3:Li3(1)(1@11) Li6(1)(1@13) Ge1(1)(1@9)
3:Li6(0)(1) Li7(1)(1@12) Ge1(1)(1@9)
3:Li6(1)(1@13) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@12)
3:Li6(1)(1@13) Li7(1)(1@12) Ge1(1)(1@9)
3:Li6(1)(1@13) Li7(1)(1@12) Ge2(1)(1@12)
3:Li7(1)(1@12) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li7(1)(1@12) Li12(1)(1@11) Ge5(1)(1@10)
3:Li8(1)(1@11) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li8(1)(1@11) Li11(0)(1) Ge1(1)(1@9)
3:Li8(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9)
3:Li8(1)(1@11) Li12(1)(1@11) Ge5(1)(1@10)
3:P1(1)(1@9) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@12)
3:P1(1)(1@9) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)
3:P1(1)(1@9) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
Четыре структурные единицы
4:Li3(0)(1) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(0)(1) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(1)(1@11) Li11(0)(1) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge4(0)(1)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge4(0)(1)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)

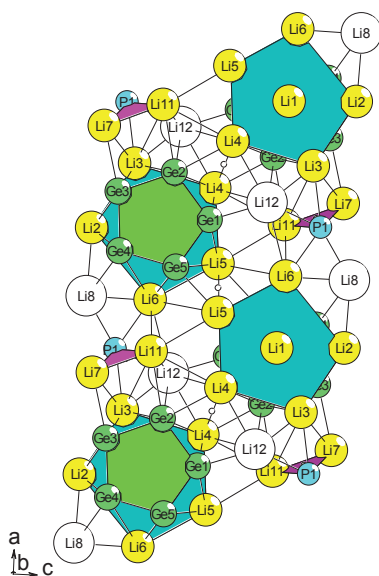


Рис. 1. $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}$ -oP64. Первичная цепь S_3^1 .

При связывании тетрамеров $2(\text{K11}+\text{K3}) + 2(\text{K11}+\text{K3})$ образуется октамер с симметрией $g = -1$ с центром в позиции $4a$ (рис. 2). Расстояние между центрами тетрамеров в направлении оси X определяет значение вектора трансляций $a = 10.359 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей в направлении оси Z в плоскости XZ . Удвоенное расстояние между соседними первичными цепями определяет значения вектора трансляции $c = 24.267 \text{ \AA}$.

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев. Расстояние между первичными цепями из соседних микрослоев определяет значения вектора трансляции $c = b = 4.307 \text{ \AA}$.

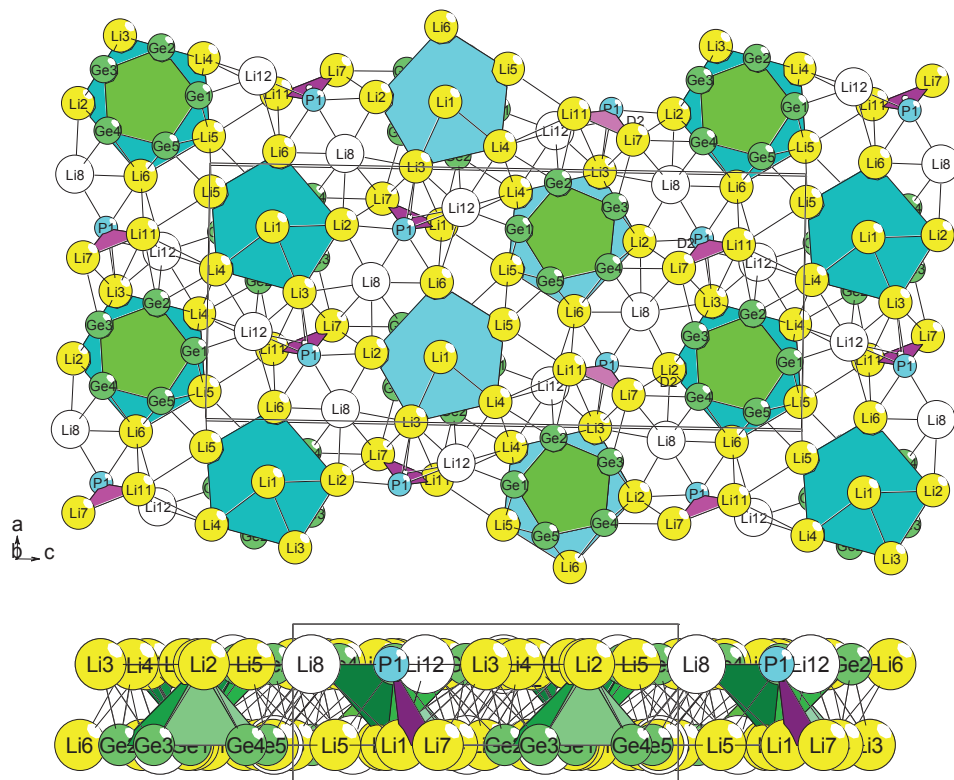


Рис. 2. $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}$ -oP64. Слой S_3^2 (две проекции).

Кристаллическая структура

Ti₄₀P₂₄-oP64

Значения координационных чисел для атомов Ti равны 11 (1 атом), 12 (2 атома), 13 (4 атома), 14 (2 атома), атомов P – 9 (2 атома), 10 (2 атома), 11 (2 атома).

Установлены 55 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров N = 2 (1 вариант), 3 (3 варианта), 4 (19 вариантов), 6 (31 вариант) (табл. 5).

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде: 6-атомных сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@6(Ti₄P₂), K6(4b) = 0@6(Ti₄P₂), 3-атомных колец K3 = 0@3(TiP₂) и K3 = 0@3(Ti₂P), и тетраэдров K4 = 0@4(Ti₃P) (рис. 3).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тримеров K4 + K6 + K4, комплементарно связанных с пентамерами из структурных единиц (K3+K3) + K6+ (K3+K3).

Первичная цепь S₃¹. Образование первичной цепи происходит в плоскости XZ при комплементарном связывании тримеров с пентамерами (рис. 3, 4).

Самосборка слоя S₃². Образование микрослоя S₃² происходит в плоскости XZ при связывании первичных цепей S₃¹ + S₃¹ в направлении оси X (рис. 3).

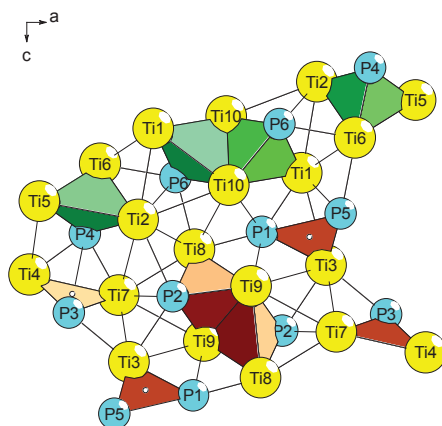


Рис. 3. Ti₄₀P₂₄-oP64. Первичная цепь S₃¹ = K14 + K18.

Таблица 5. Ti₄₀P₂₄-oP64. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, 4 и 6 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

Две структурные единицы	
Ti1(1)(1@12)	Ti7(1)(1@12)
Три структурные единицы	
P1(1)(1@7)	Ti2(1)(1@13) Ti4(1)(1@11)
P1(1)(1@7)	Ti2(1)(1@13) Ti5(1)(1@13)
P2(1)(1@9)	Ti1(1)(1@12) Ti5(1)(1@13)
Четыре структурные единицы	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11)
P1(0)(1)	P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti5(1)(1@13)
P1(0)(1)	P5(1)(1@8) P6(1)(1@9) Ti7(1)(1@12)
P1(0)(1)	P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11) Ti7(1)(1@12)
P1(1)(1@7)	P2(0)(1) P6(1)(1@9) Ti5(1)(1@13)
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9) P6(0)(1) Ti4(1)(1@11)
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9) P6(0)(1) Ti5(1)(1@13)
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11)
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti5(1)(1@13)
P1(1)(1@7)	P3(0)(1) P5(1)(1@8) Ti2(1)(1@13)

Четыре структурные единицы						
P1(1)(1@7)	P3(1)(1@8)	P5(0)(1)	Ti2(1)(1@13)			
P1(1)(1@7)	P3(1)(1@8)	P5(1)(1@8)	Ti2(1)(1@13)			
P1(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	Ti7(1)(1@12)			
P1(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	Ti7(1)(1@12)			
P1(1)(1@7)	P6(0)(1)	Ti4(1)(1@11)	Ti7(1)(1@12)			
P1(1)(1@7)	P6(1)(1@9)	Ti4(1)(1@11)	Ti7(1)(1@12)			
P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	Ti1(1)(1@12)			
P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	Ti1(1)(1@12)			
P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	Ti1(1)(1@12)			
Шесть структурных единиц						
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(0)(1)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(0)(1)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(0)(1)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(0)(1)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(0)(1)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(0)(1)	P6(1)(1@9)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(0)(1)	
P1(1)(1@7)	P2(1)(1@9)	P3(1)(1@8)	P4(1)(1@7)	P5(1)(1@8)	P6(1)(1@9)	

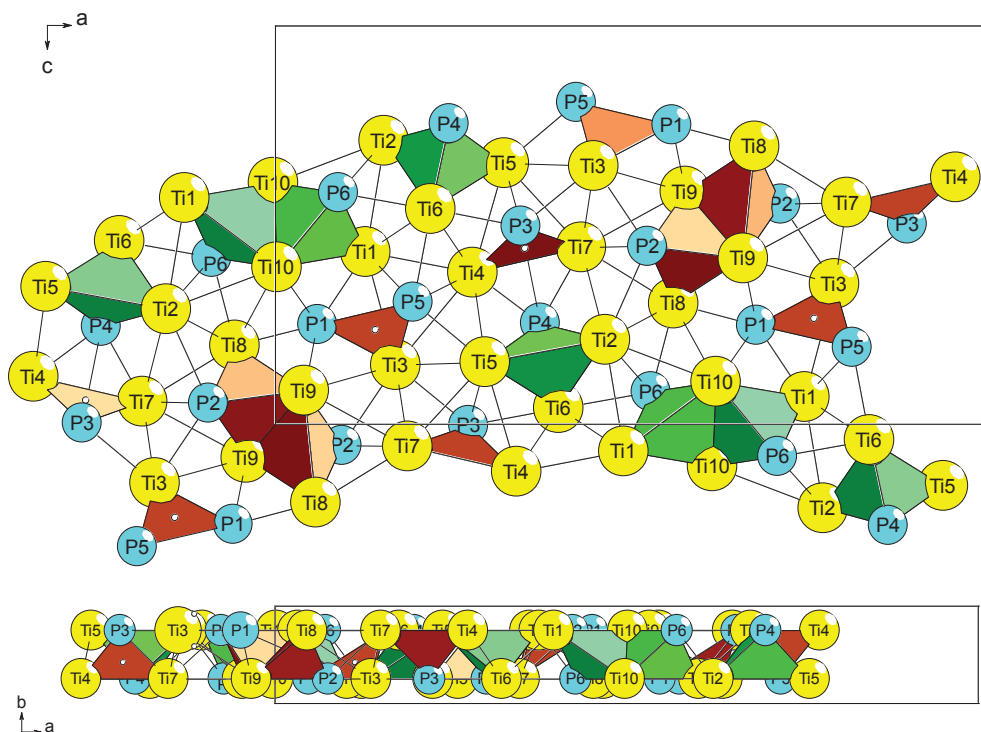


Рис. 4. $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$. Слой $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$ (две проекции).

Удвоенное расстояние между осями первичных цепей соответствует значению вектора трансляции $a = 24.843 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании микрослоев S_3^2 . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $b = 3.426 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ TorosPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров участвующих в образовании кристаллических структур.

Для кристаллической структуры $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ установлены 36 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4$. Рассмотрен вариант с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров $K11 = 0 @ 11(\text{Li}_5(\text{LiGe}_3))$ в виде пентагональных пирамид LiGe_5 с 5 атомами Li, расположенными на пяти гранях пирамиды, колец $K3 = @3(\text{Li}_2\text{P})$ и атомов-спейсеров Li. Для кристаллической структуры $\text{Ti}_5\text{P}_3\text{-oP64}$ установлены 55 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4, 6$. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде: 6-атомных двоянных тетраэдров $K6(4a) = 0 @ 6(\text{Ti}_4\text{P}_2)$, $K6(4b) = 0 @ 6(\text{Ti}_4\text{P}_2)$, 3-атомных колец $K3 = 0 @ 3(\text{TiP}_2)$ и $K3 = 0 @ 3(\text{Ti}_2\text{P})$, и тетраэдров $K4 = 0 @ 4(\text{Ti}_3\text{P})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки

3D структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}$ -*oP64* и Ti_5P_3 -*oP64* из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. 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. N 7. P. 3576–3585. <https://topospro.com/>
4. Eickhoff H., Klein W., Toffoletti L., Raudaschl-Sieber G., Fessler T.F. Lithium pentagermanide phosphide. Planar Si(5) and Ge(5) pentagons beside isolated phosphide anions in lithium phosphide tetrelides $\text{Li}(\{10+x\})\text{Si}(5)\text{P}$ and $\text{Li}(\{10+x\})\text{Ge}(5)\text{P}$. // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2022. V. 648. P. 1–7.
5. Carrillo-Cabrera Wilder, Lundstroem Torsten. New phases in the Ti–P and Ti–Cu–P systems. Journal: Acta Chemica Scandinavica, Series A. 1979. V. 33. P. 401–402.
6. Hassler E. The Crystal Structure of Nb_5P_3 . // Acta Chemica Scandinavica. 1971. V. 25. P. 129–140.
7. Laohavanich S., Thanomkul S., Pramatus S. Structure refinement of niobium arsenide Nb_5As_3 . // Acta Crystallographica B. 1981. V. 37. P. 227–228.
8. Thomas J.O., Ersson N.O., Andersson Y. An X-Ray film powder profile refinement of the crystal structure of Ta_5P_3 . // Journal of Applied Crystallography. 1980. V. 13. P. 605–607.
9. Rundqvist S., Carlsson B. New phases in the Hf–As system. // Acta Chemica Scandinavica. 1968. V. 22. P. 2395–2396.
10. Rustamov P.G., Khasaev J.P., Aliev O.M. Preparation and growth of single crystals of rare earth chalcocyanides, and their crystallochemical properties. // Inorganic Materials (USSR) (Izv. Akad.Nauk, Neorg.Mater.) 1981. V. 17. P. 1469–1471.
11. Aliev O.M., Maksudova T.F., Samsonova N.D., Finkelshtein L.D., Rustamov P.G. Synthesis and properties of compounds of the type $\text{A}(3)\text{B}(6)_2\text{X}(6)_4$, $\text{A}(3)\text{B}(5)_4\text{X}(6)_7$ and $\text{A}(3)_3\text{B}(5)_4\text{X}(6)_9$ // Inorganic Materials (USSR) (Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.).1986. V. 22. P. 23–27.
12. Zeiringer I., Melnychenko-Koblyuk N., Grytsiv A., Bauer E., Giester G., Rogl P. Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties of Au–Ba–Ge clathrates. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2011. V. 32(2). P. 115–127
13. Smetana V., Steinberg S., Card N., Mudring A., Miller G. Crystal Structure and Bonding in BaAu_5Ga_2 and $\text{AeAu}_{4+x}\text{Ga}_{3-x}$ (Ae = Ba and Eu): Hexagonal Diamond-Type Au Frameworks and Remarkable Cation/Anion Partitioning in the Ae–Au–Ga Systems. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. N. 3. 1010–1018.

14. *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.
15. *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. N 4. P. 539–545.
16. *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. N 7. P. 1095–1105.
17. *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.

УДК 584.736

**ОБ ОДНОМ ФУНДАМЕНТАЛЬНОМ СВОЙСТВЕ КОНТАКТА (УДАРА)
ЖЕСТКИХ УПРУГИХ ТЕЛ****© 2024 г. Шевченко В. Я., Орыщенко А. С., Перевислов С. Н.***НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Россия, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru*

Поступила в редакцию 12.02.24

После доработки 10.07.24

Принята к публикации 11.07.24

Если мы предположим, что два тела касаются и изменяется только давление между ними, то деформация материала изменяется пропорционально кубическому корню из этого нашего давления (Генрих Герц, 1884¹).

Сближение упругих тел пропорционально давлению в степени $2/3$, а не давлению в первой степени (М.С. Лейбензон, 1947²).

Укажем, что зависимость вида $h = \text{const } F^{2/3}$ или $F = \text{const } h^{3/2}$ имеет место не только для шаров, но и при соприкосновении других конечных тел (Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, 1954³).

DOI: 10.31857/S0132665124040028, EDN: QCLKWZ

Прочность характеризует способность твердых тел сохранять целостность под действием внешних механических нагрузок. Однако нередко термин «прочность» звучит и при определении деформации тела под нагрузкой. Очевидно, что эти два процесса взаимосвязаны. Учение о прочности развивалось первоначально на основе теории упругости и пластичности в рамках механики сплошных сред. Известно много различных теорий и представлений за последние 300–400 лет (более ранние свидетельства не сохранились). Многообразие практических задач привело к построению большого количества математических моделей, отражающих ту или иную сторону процесса деформации и разрушения при различных начальных условиях. Перечислить главные из них не представляется возможным. Базовые принципы этих представлений изложены в известном труде Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. «Механика сплошных сред».

Важным этапом развития представлений о прочности является переход к анализу атомно-молекулярных взаимодействий и расчеты энергий атомного взаимодействия.

Общее определение динамической фрагментации охватывает любой процесс, который разделяют массу материала на дискретные области, например, фрагментация из-за хрупкого разрушения при ударной нагрузке. Предсказание размера фрагмента является необходимым условием для понимания процесса. Площадь

¹ Hertz H. Ueber die Berührung fester elastischer Körper // Journal für die reine und angewandte Mathematik. 1882. V. 92. P. 156–171.

² Лейбензон Л. С. Курс теории упругости. – Москва, 1947. 173 с.

³ Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. – Гостехиздат, 1953. 676 с.

поверхности или границы раздела, создаваемые в процессе фрагментации, определяются равновесным балансом энергии поверхности или границы раздела и локальной инерциальной или кинетической энергией. Размер фрагмента связан с площадью поверхности раздела. Концепция энергетического баланса ненова. Одним из первых исследователей проблемы контакта жестких упругих тел был Г. Герц [1]. Он установил, что если два данных тела соприкасаются и изменяется только давление между ними, то деформация материала изменяется пропорционально кубическому корню из этого полного давления.

Последующие затем многочисленные теоретические и экспериментальные работы (часть этих работ приведены в ссылках эпиграфа) позволили автору [2] построить теорию на мезоуровне. Для размера фрагмента d получено

$$d = \left(\frac{r_0^{1/2} \cdot K_{1C}}{\rho \cdot c \cdot \varepsilon} \right)^{2/3} \quad (1)$$

где ε — скорость деформации, K_{1C} — вязкость разрушения материала.

На атомном уровне это проблема для металлов была исследована в [3]. На основе теоретических расчетов было показано, что соотношение энергия связи — расстояние можно количественно описать в терминах простого двухпараметрического масштабирования универсальной функции уравнения состояния и универсального объема на атом.

Была определена характерная длина l , которая описывает район сильного атомного взаимодействия. Экспериментальные данные могут быть преобразованы в универсальную функцию F , которая связана с давлением P и объемом V как

$$F \mu V^{2/3} \times \rho(V) \quad (2)$$

и является универсальным соотношением (для металлов при сжатии). Масштаб длины l , характеризующий диапазон, в котором действуют сильные силы, входит в соотношение атомного размера ячейки r_{wse} (ячейка Вагнера—Зейтца).

$$h = r_{wse}/l, \quad (3)$$

которая определяет меру ангармоничности кристалла и может служить оценкой порога разрушения. Практически одновременно, в том же 1984 г., вышла работа [4], в которой исследована связь предельной упругой деформации с энергией диссоциации. Для решения общей задачи исследовали потенциал Морзе.

$$U(r) = D_{cv} \times \exp[K(r - r_m)] \times \{\exp[K(r - r_m)]\}^{-3/2} \quad (4)$$

$D_{cv} = Q_{cp}$ — энергия диссоциации, r_m — равновесная длина связи, $K = \sqrt{\frac{K_r}{r D_{cv}}}$.

Силовая постоянная K характеризует растяжение связи [5]. Опуская детали расчетов из [4] и принимая во внимание, что сила взаимодействия необходимая для разрушения связи F_{max} , равна:

$$F_{max} = \left(\frac{d(U)}{dr_m} \right) / dr_m, \quad (5)$$

а модуль Юнга

$$E = \frac{dF}{dr} \times r_{\max}, \text{ (где } r = r_{\max} \text{),} \quad (6)$$

получаем

$$F_{\max} = 0,25 \left(\frac{U_l}{r_m} \right) \sqrt{\lambda \cdot m \cdot D_{\text{св}}} \quad (7)$$

$$E = \left(\frac{U_l^2}{r_m} \right) \cdot m \quad (8)$$

$$\varepsilon_p = (\ln r / U_l) \sqrt{\lambda \cdot m \cdot D_{\text{св}}} \quad (9)$$

где ε_p — предельная деформация до разрушения, m — средняя масса атомов, U_l — продольная скорость звука в веществе.

Из приведенной модели следует:

$$\sigma_p = 0,25 \cdot U_l \cdot \rho \sqrt{\lambda \cdot m \cdot D_{\text{св}}} \quad (10)$$

$$E = \rho \cdot U_l^2 \quad (11)$$

$$\varepsilon_p = (\ln r / U_R) \sqrt{\lambda \cdot D_{\text{св}} / m} \quad (12)$$

где σ_p — прочность на разрушение, ρ — плотность вещества, а $M = 1$ г/моль вещества.

Замечательно, что результаты расчетов, полученных по макромодели (механика твердого тела) и микромоделю (из энергии межатомного взаимодействия) качественно коррелируют и приводят к одним и тем же аналитическим зависимостям сближения (линии разрушения) от давления на границе соприкосновения. Этот вывод справедлив для хрупких тел и соответствует базовому принципу теории Гриффитса, согласно которому трещина станет лавинообразно расширяться, если скорость освобождения упругой деформации превышает прирост поверхностной энергии трещины [6]. Формула Гриффитса для прочности упругого тела с трещиной длины l позволяет оценить теоретическую прочность $s_{\max}$, если рассматривать длину трещины до размеров среднего межатомного расстояния a_0 .

Тогда

$$\sigma_{\max} = \lambda \sqrt{E \cdot \gamma / a_0} \quad (13)$$

где λ — коэффициент формы, а g — поверхностное натяжение.

Важно, что согласно методу Гриффитса прочность хрупкого тела на одностороннее и всестороннее растяжение одинакова. Используем это соотношение в виде:

$$\sigma \sqrt{a_0} = \lambda \sqrt{E \cdot \gamma} \quad (14)$$

$$\sigma \sqrt{a_0} = \text{const} \quad (15)$$

В таком виде это соотношение хорошо соблюдается для хрупких и квазихрупких материалов и называется коэффициентом интенсивности напряжений K_{IC} и имеет размерность силы, деленный на длину в степени трех вторых [7]. Понятно, что в реальных условиях коэффициент интенсивности напряжений будет

зависеть от формы тела, внешних нагрузок, распределения и размера трещин и их состава (химического). Очевидна эквивалентность двух подходов, что указывает на прямую зависимость между теорией Гриффитса и современными представлениями теории разрушения. Подробное изучение процессов, благодаря которым материалы оказывают сопротивление растрескиванию, приводит к разработке новых сверхпрочных материалов.

Существует множество подходов, в которых уделяется внимание тому или иному явлению, или отдельно деталям процесса разрушения (в действительности имеются тысячи практических задач и, соответственно, граничных условий), которые могут быть главными в процессе разрушения. Поэтому в сочетании с подходами базовой механики разрушения, и как дополнение к ней, указанные подходы представляют большую ценность [8]. Рассмотрим основные среди них [9].

Критерий Стиглица включает несколько параметров:

$$G = EH_k/\rho, \quad (16)$$

где G — модуль сдвига, E — модуль упругости, H_k — твердость по Кнуппу, ρ — плотность керамической преграды.

Известен также критерий Суи-Кил Чанга, по которому оценивают баллистическое качество брони как отношение прочности к коэффициенту трещиностойкости K_{lc} . Из этих представлений следует, что минимальный размер фрагмента разрушения равен:

$$a = \frac{6 \cdot (1 - \mu^2) \cdot K_{lc}^2}{\sigma_{np}^2 \cdot \Psi} \quad (17)$$

где μ — коэффициент Пуассона, σ_{np}^2 — предел прочности при одноосном сжатии, Ψ — коэффициент порядка единицы. Эмпирический критерий Нешпора, способности керамического материала к поглощению и рассеянию энергии ударника:

$$E_{уд} = \frac{0,36 \cdot H_V \cdot C_l \cdot E}{K_{lc}^2} \quad (18)$$

где H_V — твердость по Виккерсу, C_l — скорость распространения звуковой волны, E — модуль Юнга.

Существенным недостатком вышеперечисленных критериев является использование для расчетов измеряемых величин не физических моделей, а экспериментальных корреляций, что позволяет делать только качественные оценки. Кроме того результаты измерений твердости связаны с условиями измерения (величина нагрузки, тип пирамиды, состояние поверхности и т.п.) и могут сильно различаться. Важно также и то, что различные керамические вещества довольно заметно отличаются по упруго пластическим свойствам. В зависимости от диаграммы состояния Р—Т—х переход от хрупкого разрушения к пластическому может происходить при разных давлениях и температурах. Для пластических тел сопротивление прониканию, согласно теории Алексеевского—Тейта [10]:

$$P = \frac{1}{2} \cdot \rho_{np} \cdot V_y^2 + R \quad (19)$$

где ρ — плотность преграды, V_y — скорость ударника, R — прочностное сопротивление преграды, соответствующее динамической прочности H_d .

Более детально с учетом упруго-пластических свойств керамики проблема разрушения рассмотрена в [11]. Для области упруго-трещинообразующей, что и соответствует большинству керамик (B_4C , BN , AlB_{12} , «Идеал» и т.п.) зависимость размеров каверны в относительных единицах равняется:

$$\left(\frac{a}{R}\right)^{3/2} = 9 \cdot (1 - \mu) \cdot \frac{T}{E} \quad (20)$$

или

$$R_t = 2 \cdot T \left[E \cdot 9 \cdot (1 - \mu) \cdot T \right]^{2/3} \quad (21)$$

где E — модуль Юнга, s — прочность на растяжение, μ — коэффициент Пуассона, T — температура, R — прочностное сопротивление преграды.

Большинство предложенных расчетов связаны с неопределенностью формулировок некоторых «констант» механики, таких параметров как твердость, прочность на разрыв и т.п., а также существенным влиянием на результаты измерений условий измерений. Для многих критериев очевиден эмпирический характер, мало связанный с физической моделью разрушения конкретного материала.

Практическая ценность развития физических представлений определяется возможностью получить оценку поведения различных материалов при динамическом нагружении, исходя из представлений [4]. В самом деле, для длинного, тонкого, недеформированного стержня (длина l_c), энергия которого расходуется на диссоциацию (разрыв межатомных связей) вещества найдены:

$$l_n = l_c \cdot a \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot c \cdot V_c^2}{\rho \cdot V_l^2}} \quad (22)$$

где $a = (\ln 2)^{3/2}$, другие обозначения из [12].

Полученное выражение позволяет построить ряд материалов по их способности противостоять нагружению. Приведенное выше выражение вызвало сомнение у ряда исследователей, например в [13]. Следует отметить, что скептический комментарий авторов связан с неверно прочитанной формулой, т.к. на самом деле она отражает отношение глубины пробития к длине стержня, а не с давлением в зоне контакта.

Много усилий было потрачено на развитие физических представлений о процессе удара во всем диапазоне скоростей нагружения и упруго-пластических свойств преграды. Частичный обзор этих работ приведен в [13].

К настоящему времени сложилось сложная многостадийная картина проникновения ударника в преграду в широком диапазоне скоростей нагружения и механизмов диссипации энергии на каждой стадии. Большую роль в сопротивлении удару играет скорость звука, т.к. многие процессы диссипации связаны с ней, и определяются через комбинацию упругого разгрузки волны Рэлея, скорость распространения трещины, диссоциацию. Впервые эти идеи были развиты в [3, 4] и в последующем активно развивались в [14]. Эти работы в основном опирались на представления, развитые в [10, 11] для высоких скоростей нагружения металлических (пластических) материалов. Однако ряд материалов (прежде всего керамики) существенно отличается по свойствам от металлов и других веществ, высокой прочностью, модулем Юнга, модулем сдвига и способностью к хрупкому разрушению без этапа пластического течения. Собственно общепринятые определения хрупкости и означают нарушение целостности объекта без пластических сдвигов [7].

Поверхностную энергию g можно вычислить из энергии связи между атомами. Согласно [7]:

$$g = U_c \frac{m_o s_o}{\rho n}, \quad (23)$$

где m_o — масса одного атома; S_o — общее число связей в твердом теле объема V_1 ; n — число ближайших соседей (координационное число). Эта оценка позволяет определить верхний предел возможностей прочности твердых тел.

Формула Гриффитса для прочности упругого тела с трещиной длиной l позволяет оценить теоретическую прочность, если экстраполировать формулу (15) на трещины с размером порядка среднего межатомного расстояния $l-a_o$. Тогда

$$s_{\max} = l_1 \times \sqrt{E\gamma / a_o}. \quad (24)$$

При определенной внешней нагрузке в бесконечно малой окрестности некоторой точки O контура трещины произошло местное разрушение, в результате которого контур трещины переместился в новое положение. Напряжение, деформация и смещение вблизи точки O описываются уравнениями, в которые входят в качестве параметров коэффициенты интенсивности напряжений K_I , K_{II} , K_{III} , описывающие различные разрушения, сдвиг, смещение, разрыв. Начало разрушения определяется только этими параметрами, т.е. существует замкнутая поверхность

$$f(K_I, K_{II}, K_{III}) = 0 \quad (25)$$

такая, что как только конец вектора (K_I, K_{II}, K_{III}) попадает на эту поверхность, в точке O происходит локальное разрушение [7]. Для трещин основных типов критерий локального разрушения принимает вид

$$K_I = K_{IC}; K_{II} = 0, K_{III} = 0.$$

Для трещин нормального разрыва зависимость разрушающей нагрузки p от длины l будет [7]:

$$p = K_{IC} / \sqrt{\pi \cdot l}. \quad (26)$$

Росту трещин отвечает увеличение силы p , что свидетельствует об устойчивом квазистатическом увеличении трещин.

Большинство важнейших конструкционных материалов относится к композиционным материалам, состоящих из нескольких компонентов. В этом плане можно выделить сплавы металлов, стеклопластики, ситаллы, металлы и керамику, вещества, содержащие в себе графит, фуллерены, углеродные нити и т.п. Принято [7] для описания разрушения таких веществ — композитов вводить понятие структурной ячейки, т.е. элемента объема характерного по свойствам и периодически повторяющийся во всем объеме тела. Свойства материала естественно, будут определяться одинаково во всем объеме числом таких структурных элементов, тогда:

$$K_{IC} = 1 \times s_o \sqrt{d_o}, \quad (27)$$

где s_o — средняя прочность на разрыв структурной ячейки с характерным размером d_o , 1 — множитель порядка единицы.

Для большинства хрупких тел наблюдается эффект «самоподдерживающегося разрушения». Если некий объем хрупкого тела подвергнуть всестороннему сжатию (начальных сдвиговых напряжений не наблюдается), а затем освободить поверхность образца от нагрузки, то вглубь материала начнет распространяться волна разгрузки. Если запасенная телом потенциальная энергия упругого сжатия достаточно велика, то сдвиговые микротрещины, находящиеся в фронте разгрузки, становятся неустойчивыми и их динамическое развитие приводит к разрушению тела. Необходимый запас упругой энергии может быть создан технологически — остаточные напряжения при отжиге, росте кристаллов, обработки поверхности и т.п. Разрушенный материал представляет собой множество отдельных частиц, движущихся со скоростью относительно поверхности покоящегося неразрушенного тела. Самоподдерживающееся разрушение сопровождается сильным звуком и разбрасыванием разрушенного вещества. При самоподдерживающемся разрушении хрупкого тела в поверхностную энергию переходит лишь некоторая часть упругой энергии тела, а остальная часть переходит в кинетическую энергию осколков и энергию образования этих осколков.

Эффективная поверхностная энергия (поверхностное натяжение шаровидной частицы радиуса r) будет равна $4\pi r^2$, а распределение частиц по размерам радиуса r_o , определяемого как [7]

$$r_o = 3g/(r \times \Pi), \quad (28)$$

будет

$$D^2 = \frac{3\gamma - (\rho_o \Pi r_o)}{(3\rho_o r_o \Pi) - 3\gamma} r_o^2. \quad (29)$$

Волна разрушения возникает в том случае, когда удельная энергия образца превзойдет величину D , т.е.

$$\frac{\partial U}{\partial V} \geq D. \quad (30)$$

Здесь ∂U изменение упругой энергии тела на всем изменении объема ∂V . Условие (30) является естественным обобщением условия Гриффитса на объемное разрушение.

В 1881 г. Генрих Герц решил проблему квазистатического соударения двух различных упругих эллипсоидов. Позднее А. Динник в 1909 г. [14] проверил экспериментально это решение [7] и показал, что для хрупких материалов решение Герца перестает быть справедливым, как только на плоскости контакта появляются первые крупные трещины. В.Я. Шевченко в 2020 г. [12] показал, что при определенных граничных условиях наблюдается «обратный» конус Герца. В соответствии с экспериментальными наблюдениями процесс разрушения можно представить так. В начале контактная площадка увеличивается с ростом силы N и вес величины можно найти из решения Герца. Первые определенные трещины появляются вдоль контура площадки диаметром d_o , как только напряжение s достигнет значений прочности материала на разрыв. Следовательно, требуется некоторый запас упругой энергии, чтобы могла возникнуть достаточно глубокая коническая трещина. Края области контакта разрушаются, и вся энергия начинает действовать на объем с характерным радиусом a_o , где и формируется главная коническая область. Таким образом, создается запас упругой энергии для возникновения самоподдерживающегося разрушения. Тогда диаметр

конической трещины будет зависеть от a , N , K_{IC} и коэффициента Пуассона ν , следовательно [7]:

$$d = \left(\frac{N}{K_{IC}} \right)^{2/3} j_1 \left(\frac{a K_{IC}^{2/3}}{N^{2/3}}, \nu \right), \quad (31)$$

где j_1 – произвольная функция своих аргументов.

Экспериментально наблюдаются для хрупких тел и звездистые магистральные трещины. По аналогии с [15] приведем результат:

$$K_{IC} = 3ns\sqrt{\pi \cdot l}, \quad (32)$$

при $n \geq 10$, $f(n) = 2\sqrt{n}$, где n – число магистральных трещин, l – длина трещины, s – напряжение на разрыв.

Влиянием масштабного эффекта можно пренебречь только в том случае, когда его размер существенно меньше размера пластической области вблизи конца большой (макроскопической) трещины, находящийся в предельном состоянии). Существует оптимальная толщина пластины n_0 при которой вязкость разрушения, а, следовательно, и прочность, будет максимальной при прочих равных условиях. Поэтому, если монолитный образец толщиной n заменить многослойным образцом той же толщины (слои склеенный каким-либо связующим), то для заданной толщины будет достигнута максимально возможная прочность. Таким образом, создание многослойных конструкций является одним из путей повышения удельной прочности и надежности.

В керамических материалах под воздействием девиаторных напряжений происходит разрушение практически без пластической деформации. Деформация хрупких материалов сопровождается также увеличением объема в результате растрескивания. В нормальных условиях растрескивание начинается при напряжениях сжатия порядка $1/3$ – $2/3$ предела упругости [16]. При дальнейшем увеличении сдвиговых напряжений происходит распространение трещин, материал разрушается. В области разрушенных состояний материал ведет себя подобно песку. При этом сопротивление сдвигу контролируется трением и возрастает пропорционально действующему давлению.

Таким образом, совокупность экспериментальных и расчетных данных указывает на возможность образования волн разрушения при ударном сжатии однородных хрупких материалов. Скорость этой волны является около звуковой и убывает по мере распространения.

Проведенное рассмотрение отдельных аспектов прочности хрупких тел (керамик) подтверждает универсальную зависимость деформации от давления, вытекающую из фундаментальных особенностей межатомного взаимодействия и переходящего в микро- и макроскопический масштаб. Полученные выводы весьма полезны и плодотворны для создания реальных конструкций с оптимальными свойствами.

Работа по анализу взаимосвязи между теорией Гриффитса и современными представлениями теории разрушения выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными

характеристиками» (№ 21-73-30019); работа по формированию волн разрушения при ударном сжатии однородных хрупких материалов проведена за счет финансовой поддержки гранта Российского научного фонда «Материалы для бронезащиты нового поколения на основе реакционно-диффузионных процессов Тьюринга для синтеза алмаз-карбидкремниевых композитов со структурой трижды периодических поверхностей минимальной энергии» (№ 20-13-00054-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hertz H.* Ueber die Berührung fester elastischer Körper // *Journal für die reine und angewandte Mathematik.* 1882. V. 92. P. 156–171.
2. *Grady D.E.* Local inertial effects in dynamic fragmentation // *Journal of Applied Physics.* 1982. V. 53. № 1. P. 322–325.
3. *Rose J.H., Smith J.R., Guinea F., Ferrante J.* Universal features of the equation of state of metals // *Physical Review B.* 1984. V. 29. № 6. P. 2963–2969.
4. *Шевченко В.Я., Изотов А.Д., Лазарев В.Б., Жаворонков Н.М.* Энергия диссоциации и предельная упругая деформация в модели двухчастичного взаимодействия // *Неорганические материалы.* 1984. Т. 20. № 6. С. 1047–1052.
5. *Бартенев Г.М.* Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла // М.: Стройиздат. — 1974. 240 с.
6. *Griffith A.A.* The phenomena of rupture and flow in solids // *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character.* 1921. V. 221. № 582–593. P. 163–198.
7. *Черепанов Г. П.* Механика хрупкого разрушения. Наука, Москва. 1974. 640 с.
8. *Irwin G.R.* Fracture. *Encyclopaedia of Physics*, Vol. VI // Springer-Verlag. 1958. V. 1. № 168. P. 9.
9. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Керамика для машиностроения // М.: Научтехлитиздат. 2003. 329 с.
10. *Tate A.A* theory for the deceleration of long rods after impact // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 1967. V. 15. № 6. P. 387–399.
11. *Forrestal M.J., Longcope D.B.* Target strength of ceramic materials for high-velocity penetration // *Journal of Applied Physics.* 1990. V. 67. № 8. P. 3669–3672.
12. *Shevchenko V.Y., Oryshchenko A.S., Perevislov S.N., Sil'nikov M.V.* About the criteria for the choice of materials to protect against the mechanical dynamic loading // *Glass Physics and Chemistry.* 2021. V. 47. P. 281–288.
13. *Isbell W.M., Anderson C.E., Asay J.R., Bless S.J., Grady D.E.* Penetration mechanics research in the former Soviet Union // *Science Application International Corp, San Diego, CA, USA.* 1992. 251 p.
14. *Динник А.Н.* Удар и сжатие упругих тел, Киев: Типография С.В. Кульженко. 1909. VIII. 120 с.
15. *Партон В.З., Черепанов Г.П.* Механика разрушения, в книге Механика в СССР за 50 лет, М.: Издательство «Наука». 1972. Т. 3. С. 362–464.
16. *Канель Г.И., Фортков В.Е., Разоренов С.В.* Ударные волны в физике конденсированного состояния. // *Успехи физических наук.* 2007. Т. 177. № 8. С. 809–830.

УДК 584

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КАОЛИНА ИЛИ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

© 2024 г. Нифталиев С. И.¹, Кузнецова И. В.^{1, *}, Лыгина Л. В.¹,
Пономарева Н. И.², Плотникова С. Е.¹, Миронов С. С.¹,
Ким К. Б.¹, Чан Ньят Ань¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, Россия, Воронеж, пр. Революции 19,

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко,
394036, Россия, Воронеж, ул. Студенческая 10

*e-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.23

После доработки 15.06.24

Синтезированы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из каолина и тетраэтоксисилана. Термодекструкция образцов после лиофильной сушки при нагревании до 1000 °С изучалась методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Морфология образцов исследована методами электронной микроскопии и динамического светорассеяния, кислотно-основные свойства поверхности определяли индикаторным методом. В процессе нагревания образцов в интервале 25–600 °С обнаружены эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы. Структура образца из каолина неоднородная, наночастицы (10 нм) оксида лантана находятся на поверхности микрочастиц (220–270 нм) оксида кремния. Образец, полученный из тетраэтоксисилана, имеет однородную наноструктуру с размерами частиц 5–13 нм, но отличается менее интенсивными значениями сорбции на кислотных центрах Бренстеда (рКа 1.7, 3.46) по сравнению с образцом из каолина. Это связано с получением системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ уже в растворе и блокировкой силанольных групп на поверхности оксида кремния. Значительное увеличение удельной адсорбции при рКа 9.2 как для образцов из каолина, так и образцов из тетраэтоксисилана доказывает существование ионов металла La^{3+} и гидроксогрупп OH^- на поверхности оксида кремния.

Ключевые слова: каолин, гидролиз тетраэтоксисилана, кислотно-основные свойства, оксид лантана

DOI: 10.31857/S0132665124040032, **EDN:** QCBXZI

ВВЕДЕНИЕ

Металлооксидные композиции (оксид металла-оксид кремния) применяются для изготовления материалов оптики, керамики, катализаторов. Получать их возможно различными способами – соосаждением (сополиконденсацией) оксида металла с базовым материалом, методом пропитки – интеркалированием оксидов металлов в заранее синтезированную матрицу с известной структурой и различными комбинациями этих методов [1, 2].

На фазовой диаграмме состояния $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ отмечены соединения: ортосиликат лантана (La_2SiO_5), дисиликат лантана $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, и оксиапатит ($\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2}$) [3]. Ортосиликат лантана La_2SiO_5 находит применение для создания специальных стекол, высокотемпературной керамики [4–6].

Обычно La_2SiO_5 (или другие редкоземельные силикаты) синтезируют твердофазной реакцией из порошков La_2O_3 (Re_2O_3) и SiO_2 [7, 8]. Из-за низкой скорости реакций между La_2O_3 и SiO_2 синтез материалов этого типа в твердом состоянии обычно требует высоких температур (1400–1700 °C), длительного времени спекания (20–200 ч) и чередующихся циклов измельчения [9–13]. Из-за плохой гомогенизации исходных материалов, возможны локальные вариации в стехиометрических смесях, которые приводят к образованию других соединений системы $\text{Re}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [14]. Брандл и др. [15] установили, что при высоких температурах некоторые фазы Re_2SiO_5 (включая La_2SiO_5) могут разлагаться на соответствующий оксид редкоземельных элементов (Re_2O_3) и силикат $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Были предложены различные альтернативы для снижения температуры синтеза редкоземельных силикатов. Авторы использовали низкотемпературные методы такие как золь-гель синтез и механохимические методы [16–21]. Постепенная аморфизация реагентов и образование силикатного предшественника (прекурсора) позволяют значительно снизить температуру синтеза и получить однофазный материал [22, 23]. Свойства поверхности синтезированных твердых фаз можно исследовать разными методами: ИК-, УФ- и видимой спектроскопией, адсорбционно-химическими (адсорбция на границе раздела фаз) [24]. Адсорбция индикаторов на поверхности порошка (метод индикаторов Гамета) позволяет определить качественный состав и концентрацию активных центров, а также распределение активных центров по силе. Силу кислотно-основных центров поверхности характеризуют рКа адсорбирующегося индикатора, а количество адсорбированного индикатора определяет количество центров данной силы [25, 26]. Согласно современным представлениям [24], поверхность оксида кремния, представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома Si, способный акцептировать электронную пару. Основные центры образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода и способны вступать в химическое взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы.

Целью данной работы является синтез силикатных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, исследование морфологии полученных материалов, процессов термодеструкции, определение кислотно-основных свойств поверхности.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали в качестве исходных компонентов нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификации «х.ч.», гидроксид аммония $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ «ч», агар-агар кристаллический (для предотвращения агломерации частиц [27]), каолин местного месторождения, тетраэтоксисилан.

Систему $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ синтезировали двумя способами [1].

По первому способу (рис. 1) оксид кремния получали из каолина. Навеску каолина сплавливали с карбонатом калия при 900 °C. Далее полученный сплав выщелачивали соляной кислотой. Осадок SiO_2 белого цвета промывали водой, высушивали

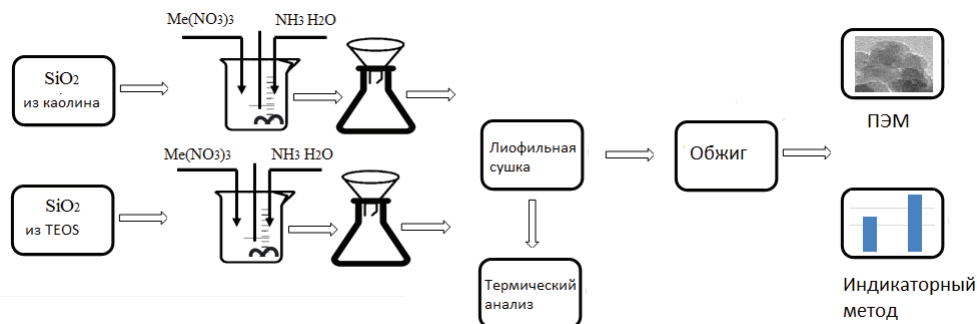


Рис. 1. Блок-схема синтеза систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ двумя способами: из каолина или тетраэтоксисилана.

и прокаливали при 1000°C . В химический реактор загружали прокаленный оксид кремния, добавляли воду, 1 % раствор агар-агара и капельно при перемешивании вводили 0.1 М раствор нитрата лантана и гидроксида аммония. Полученные гели промывали, сушили лиофильной сушкой, прокаливали при 750°C в течение 4 ч.

По второму способу (рис. 1) в качестве прекурсора оксида кремния был использован тетраэтоксисилан (TEOS). Для перевода TEOS в оксид кремния применяли водный раствор аммиака. Смесь со всеми компонентами нагревали до $60\text{--}70^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в течение 1 ч. Гель промывали водой до нейтральной среды и сушили лиофильной сушкой. Полученный порошок подвергали термической обработке при температуре 750°C в течение 4 ч.

Процессы термодеструкции исследовались методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3, Jupiter NETZSCH в платиновых тиглях. Образцы нагревали в атмосфере азота до 1000°C со скоростью 5 К/мин.

Исследование структуры образца проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120 (ZEISS). Приготовление препаратов для ПЭМ-исследования образцов нанопорошков делали следующим образом: предметные сетки с тонкой пленкой аморфного углерода погружали в суспензию порошка с раствором желатина. Лишнюю жидкость удаляли с помощью обеззоленной фильтровальной бумаги.

Размер частиц определяли методом динамического рассеяния света (DLS) на спектрофотометре марки Malvern Zetasizer Nano ZSP. Готовили водную суспензию испытуемого не водорастворимого порошкового материала обработкой сонацией с частотой излучателя 20 кГц в течение 5 мин на ультразвуковом диспергаторе SONICATOR Q500. В светопрозрачную кювету помещали 2 мл взвешенной после обработки на УЗ-диспергаторе водной суспензии испытуемого материала. Проводили измерение по методике DLS с оптикой неинвазивного обратного рассеяния NIBS.

Для исследования кислотно-основных свойств поверхности порошка $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, использовали индикаторный метод. Набор используемых индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные свойства в диапазоне рКа от 1.3 до 12.8. Количественное определение центров адсорбции проводилось фотоколориметрическим методом в УФ и видимой областях спектра на фотоколориметре «КФК-2» при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора.

По полученным данным проводился расчет удельной адсорбции и строилась ее зависимость от рКа.

Расчет удельной адсорбции g , моль / г:

$$g = \frac{cV}{D_0} \cdot \left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right|$$

где c — концентрация индикатора, моль/дм³; V — объем пробы, дм³; D_0 — оптическая плотность исходного индикатора; D_1 — оптическая плотность индикатора после сорбции образцом; D_2 — оптическая плотность холостой пробы (растворитель + образец материала); a_1 ; a_2 — навески образца, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе по первому способу (рис. 1) в процессе сплавления каолина с карбонатами получается смесь щелочных силикатов и алюминатов, при выщелачивании и прокаливании которых образуется оксид кремния [1]. Оксид кремния взаимодействует с гидроксидом лантана, полученным осаждением гидроксидом аммония (реакции 1, 2):



По второму способу в результате гидролиза $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ образуется $\text{Si}(\text{OH})_4$ [1], а после взаимодействия соли лантана с аммиаком — $\text{La}(\text{OH})_3$ (реакция 3). Взаимодействие гидроксида лантана с кремниевой кислотой приводит к образованию системы $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ по реакции (4).



В результате синтеза получили гелеобразные продукты, которые сушили лиофильной сушкой. Лيوфильная сушка оказывает определенное влияние на формирование сферической морфологии нанопорошка [26].

Процессы термодеструкции полученных систем после лиофильной сушки по двум способам (рис. 1) исследовали методом термического анализа (табл. 1, рис. 2).

В процессе нагревания образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из каолина, на кривой ДСК обнаружены 4 эндотермических эффекта (табл. 1). При нагревании образца в интервале 81–137 °С происходит потеря свободной влаги. В интервале температур 286–322 °С начинает испаряться связанная вода из структуры соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, разлагаются гидроксид лантана на поверхности оксида кремния по реакции (2), в этом температурном интервале также идет удаление агар-агара. Третий эндотермический эффект соответствует разложению нитратов и удалению оставшихся гидроксогрупп ($\text{Si} - \text{OH}$) с поверхности кремнезема, не связанных

Таблица 1. Результаты термического анализа образцов после лиофильной сушки

Образцы			$\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из каолина	$\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ из тетраэток- сисилана
Первый эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	81–137	71–128
		Удельная теплота, Дж/г	81,46	80,50
	ТГ	Потеря массы, %	4,42	4,80
Второй эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	286–322	240–308
		Удельная теплота, Дж/г	215,7	203,5
	ТГ	Потеря массы, %	4,68	4,94
Третий эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	473,7–514,3	352–460
		Удельная теплота, Дж/г	46,68	48,00
	ТГ	Потеря массы, %	6,40	5,47
Четвертый эндотермический эффект	ДСК	Температурный интервал, °С	523,6–538,2	
		Удельная теплота, Дж/г	12,73	—
	ТГ	Потеря массы, %	1,29	—

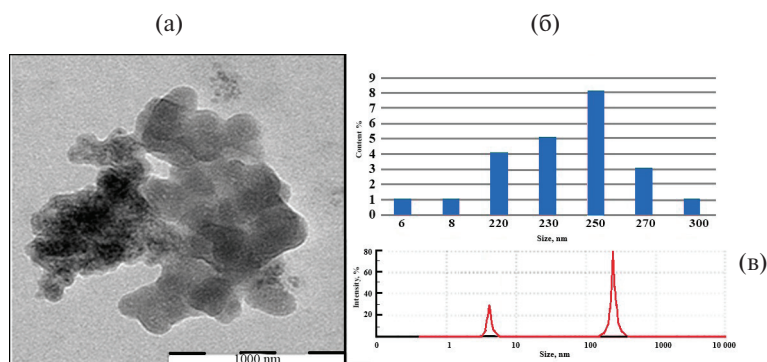


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из каолина (а); гистограмма распределения частиц по размерам (б); гистограмма распределения частиц по размерам из метода DLS (в).

с атомами лантана. Стоит отметить, что именно наибольшая потеря массы происходит в этот период. Четвертый эндотермический эффект возможно соответствует разложению карбоната лантана, который образовался в процессе синтеза на воздухе. Авторы [16] отмечают возможность прохождения данной реакции при температуре свыше 500 °С: $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$

При нагревании образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из тетраэтоксисилана, происходит снижение температур разложения по всем трем пикам, четвертый эндотермический эффект отсутствует. Близкие значения удельных теплот образцов из каолина и тетраэтоксисилана по каждому пику говорят о схожих процессах термодеструкции. Однако потеря массы, соответствующая третьему

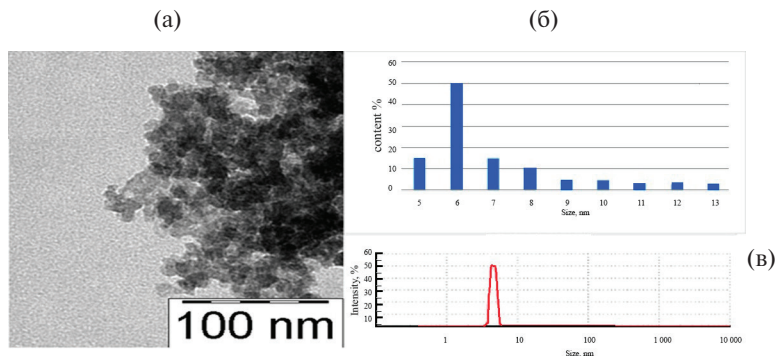


Рис. 3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) образца $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученного из тетраэтоксисилана (а); гистограмма распределения частиц по размерам (б); гистограмма распределение частиц по размерам из метода DLS (в).

эндотермическому эффекту, для данного образца ниже, чем для образца, полученного из каолина. Видимо, большее количество влаги выделилось в процессе лиофильной сушки. Соединение $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ по реакции (4) образовалось уже в растворе, и выделившаяся вода оказалась более свободной. Поэтому можно предположить, что этот пик соответствует только процессу разложения нитратов.

Из рис. 2 (порошок, полученный из каолина) видно, что система неоднородная. Частицы оксида кремния имеют сферическую форму, агломерированы, размер лежит в диапазоне (220–270 нм). Наночастицы оксида лантана (размером менее 10 нм) распределены на поверхности оксида кремния. На гистограмме метода DLS наблюдаем бимодальное распределение частиц, по всей видимости, оксида кремния (пик 420 нм) и отдельно оксида лантана (пик 7.5 нм).

Размер образцов, определенный методом DLS заметно превышает размер образцов, определенных ПЭМ, что связано с существованием гидратированной оболочки, образованной при пробоподготовки порошков для DLS.

Система $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, полученная из тетраэтоксисилана, наноразмерная, однородная (рис. 3). Частицы имеют сферическую форму, размер лежит в диапазоне (5–13 нм). Наибольшее количество частиц имеют размер 6 нм.

На диаграмме распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности исследуемых систем (рис. 4, табл. 2) присутствуют 3 основных участка, описывающих активные центры: бренстедовские кислотные (pK_a 1.7), слабокислотные (pK_a 3.46), а также основные (pK_a 9.2) центры. При этом максимальную удельную адсорбцию наблюдаем у образца, полученного из каолина. Образец, полученный из тетраэтоксисилана, обладает меньшей интенсивностью центров адсорбции.

Бренстедовские кислотные центры вероятнее всего соответствуют силанольным группам $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, образующимся на дефектах структуры оксида кремния. Снижение сорбции образцом, полученным из тетраэтоксисилана, говорит об образовании соединения оксида кремния с оксидом лантана и блокировке силанольных групп. На этот факт указывают данные термического анализа (табл. 1). Потеря массы, соответствующая разложению гидроксогрупп ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) с поверхности кремнезема, для образца из тетраэтоксисилана (5.47 %) меньше, чем для образца, полученного из каолина (6.40 %).

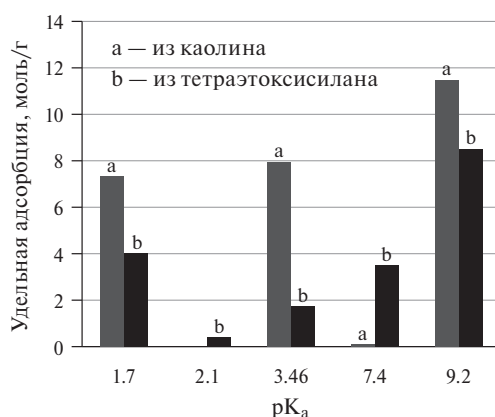


Рис. 4. Диаграмма зависимости удельной адсорбции порошка $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ от состава индикатора.

Таблица 2. Результаты определения удельной адсорбции

Название индикатора	pK_a	Длина волны максимального поглощения, λ , нм	Удельная адсорбция системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, $\text{г} \cdot 10^5$, моль/г	
			Из каолина	Из тетраэтоксисилана
Метиловый фиолетовый	1,7	540	7,33	4,01
Фуксин основной	2,1	540	0,01	0,43
Метиловый оранжевый	3,5	464	7,94	1,73
Бромтимоловый синий	7,4	540	0,12	3,52
Нейтральный красный	9,2	430	13,11	8,51

Значению pK_a 7.4 соответствуют центры нейтрального характера. Их достаточно на поверхности образца из тетраэтоксисилана, но они практически отсутствуют на поверхности образца из каолина.

Существование ионов металла на поверхности оксида кремния приводит к сорбции ионов OH^- , что увеличивает значение pK_a и отвечает за повышение донорных свойств. Высокое значение удельной адсорбции при pK_a 9.2 как для образцов из каолина, так и образцов из тетраэтоксисилана доказывает наличие ионов лантана и гидроксогрупп на поверхности системы $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ двумя способами позволил получить порошки с разной морфологией и свойствами. Исходным веществом для синтеза частиц по первой схеме был каолин. После лиофильной сушки образцы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ теряли массу (16.78%) в четыре этапа до 538 °С. Структура неоднородная. Наночастицы оксида лантана (размером менее 10 нм) распределены на поверхности оксида кремния с размером частиц 220–270 нм. Образцы, полученные из тетраэтоксисилана, после лиофильной сушки теряли массу ($\approx 15.21\%$) в три этапа до 460 °С. Структура однородная,

размер наночастиц, определенный методом ПЭМ 5–13 нм. Образец, полученный из тетраэтоксисилана, обладает меньшей адсорбцией по сравнению с образцом из каолина. Это связано с малым количеством силанольных групп на поверхности образца из тетраэтоксисилана, так как синтез соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ идет уже в растворе и силанольные группы поверхности оксида кремния частично разрушаются. Увеличение удельной адсорбции при pK_a 9.2 для образцов из каолина и из тетраэтоксисилана связано с наличием ионов лантана на поверхности оксида кремния.

Отличающиеся морфология и свойства материалов, полученных разными методами, дают возможность применения их в различных областях. Образцы, полученные из каолина, могут быть использованы в технологии стекла и керамики. Дальнейшее их спекание и помол приведут к получению кристаллических силикатов лантана. Высокие сорбционные свойства поверхности открывают возможности использования в катализе. Нанодисперсные прекурсоры, полученные из тетраэтоксисилана, могут быть востребованы для создания на их основе пленок, монокристаллов, медицинских препаратов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niftaliev S. I., Kuznetsova I. V., Zvereva I. A., Lygina L. V., Sinelnikov A. A., Saranov I. A., Kim K. B., Chernenko S. S. Silicon Oxide Modified with Gadolinium and Europium Oxides – Synthesis, Properties and Application Prospects // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N. 2. P. 150–159.
2. Jiang F., Cheng L., Wei H., Wang Y. Hot corrosion behavior of Lu_2SiO_5 and La_2SiO_5 in a molten Na_2SO_4 environment : a first-principles corrosion resistance investigation // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N. 12. 15532–15537.
3. Bondar I.A. Rare-earth silicates // *Ceram. Int.* 1982. V. 8. N. 3. P. 83–89.
4. Tzvetkov G., Minkova N. Mechanochemically induced formation of La_2SiO_5 // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35 P. 2435–2441, <https://doi.org/10.1023/A:1004705332191>.
5. Fukuda K., Iwata T., Champion E. Crystal structure of lanthanum oxyorthosilicate La_2SiO_5 // *Powder Diffr.* 2006. V.21. P. 300–303, <https://doi.org/10.1154/1.2383066>.
6. Felsche J. The crystal chemistry of the rare-earth silicates // *Struct. Bond.* 1973. P. 99–197. <https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8-3>.
7. Leskela M., Jyrkas K. Effect of flux materials on the reaction of Y_2O_3 and SiO_2 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V.70 P. 160–161. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05695.x>.
8. Fukuda K., Asaka T., Hamaguchi R., Suzuki T., Oka H., Berghout A., Béchade E., Masson O., Julien I., Champion E., Thomas P. Oxide-Ion conductivity of highly caxis oriented apatite-type lanthanum silicate polycrystal formed by reactive diffusion between La_2SiO_5 and $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 5474–5483. <https://doi.org/10.1021/cm2029905>.
9. Fukuda K., Watanabe R., Oyabu M., Hasegawa R., Asaka T., Yoshida H., Oxide-Ion conductivity enhancement of polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite induced by BaO doping and grain alignment // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 4519–4525. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00638>.
10. Fukuda K., Asaka T., Hara M., Oyabu A., Berghout E., Béchade O., Masson, I., Julien, P. Thomas. Crystal structure and oxide-ion conductivity along c-axis of Sideficient apatite-type lanthanum silicate//*Chem. Mater.* 2013. V.25. P. 2154–2162, <https://doi.org/10.1021/cm400892p>.
11. Fukuda K., Hasegawa R., Kitagawa T., Nakamori H., Asaka T., Berghout A., Béchade E., Masson O., Jouin J., Thomas P. Well-aligned polycrystalline lanthanum silicate oxyapatite grown by

- reactive diffusion between solid La_2SiO_5 and gases $[\text{SiO} + 1/2\text{O}_2]$ // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 235. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.007>.
12. Ide S., Takahashi H., Yashima I., Suematsu K., Watanabe K., Shimanoe K., Effect of boron substitution on oxide-ion conduction in c-axis-oriented apatite-type lanthanum silicate // *J. Phys. Chem.* 2020. V. 124. P. 2879–2885. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11454>.
 13. Christensen, A.N., Hazell, R.G., Hewat, A.W., Fondo, M., Gómez-Fórneas, E., McAuliffe, C.A., Styring, S., Tommos, C., Warncke, K., Wood, B.R. Synthesis, crystal growth and structure investigations of rare-earth disilicates and rare-earth oxyapatites // *Acta Chem. Scand.* 1997. V. 51 P. 37–43. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.51-0037>.
 14. Fukuda K., Iwata T., Champion E., Crystal Structure of Lanthanum Oxyorthosilicate, La_2SiO_5 // *Powder Diffract.* 2006. V. 21. N 4. P. 300–303. <https://doi.org/10.1154/1.2383066>.
 15. Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W., Czochralski growth of rare-earth orthosilicates (Ln_2SiO_5) // *J. Cryst. Growth.* 1986. V.79. P.308–315. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90454-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90454-9).
 16. Kobayashi K., Hirai K., Suzuki T.S., Uchikoshi T., Akashi T., Sakka Y., Sinterable powder fabrication of lanthanum silicate oxyapatite based on solid-state reaction method // *J. Ceram. Soc. Japan.* 2015. V. 123 P. 274–279. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.274>.
 17. Sakao, M., Ishihara, T., Yoshioka, H., Fabrication and ionic conductivity of oriented lanthanum silicate films with apatite-type structure // *Solid State Ionics.* 2016. V. 293 P. 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.05.018>.
 18. Fukuda K., Asaka T., Uchida T., Thermal expansion of lanthanum silicate oxyapatite ($\text{La}_{9.33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$), lanthanum oxyorthosilicate (La_2SiO_5) and lanthanum sorosilicate ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 194. P. 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.043>.
 19. Meradi H., Atoui L., Bahloul L., Boubendira K., Bouazdia A., Ismail F., Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application // *Energy Procedia* 2015. V. 74 P. 1282–1288. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.773>.
 20. Nakayama S., Kageyama T., Aono H., Sadaoka Y., Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb) // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5 P. 1801–1805. <https://doi.org/10.1039/jm9950501801>.
 21. Béchad E., Julien I., Iwata T., Masson O., Thomas P., Champion E., Fukuda K. Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28 P. 2717–2724. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.045>.
 22. Yoshioka H., Tanase S., Magnesium doped lanthanum silicate with apatite-type structure as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Solid State Ionics* 2005. V. 176 P. 2395–2398. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.026>.
 23. Sansom J.E.H., Tolchard J.R., Islam M.S., Apperley D., Slater P.R. Si NMR studies of apatite-type oxide ion conductors // *Solid state.* 2006. V. 29. <https://doi.org/10.1039/b600122j>, ()
 24. Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A. Comparative Study of Surface Acid-Base Properties of SiO_2 and Al_2O_3 Nanoparticles Prepared by Different Methods // *Glass Phys Chem* 48, 636–641 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1087659622800082>
 25. Niftaliev S. I., Kuznetsova I. V., Lygina L.V., Tuneekov V. Yu., Saranov I. A., Tolkacheva A. A., Diallo A., Tuken T., Synthesis and study of nanosized gadolinium oxide modified by zirconium oxide, *Solid State Sciences.* 2020. V. 110. P. 106457. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106457>.
 26. Кузнецова И.В., Гетманская М.В., Черненко С.С. Получение и исследование алюмосиликатного сорбента // *Вестник ВГУИТ.* 2021. Т. 83. № 1. С. 309–315. [Kuznetsova I.V., Getmanskaya M.V., Chernenko S.S. Obtaining and research of aluminosilicate sorbent. // *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2021. vol. 83. no. 1. pp. 309–315. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2021-1-309-315]
 27. Niftaliev S. I., Kuznetsova I. V., Saranov I. A., Zhundrikova T. V., Lygina L. V., Tuneekov V. Yu., Chislova, I. V., Zvereva, I. A., Synthesis of Nanosized Gadolinium Oxide // *Glass Physics and Chemistry* . 2019. V. 45 No 3. P. 232–237. DOI 10.1134/S1087659619030064

УДК 542.06+542.86+546.06+54.057+666.3-16+666.3-127

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА ИЗ ПОРОШКОВ И КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2024 г. Федоренко Н. Ю.^{1,*}, Белоусова О. Л.¹, Мякин С. В.², Ершов Д. С.¹, Ефимова Л. Н.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: fedorenkonu@ya.ru

Поступила в редакцию 11.04.24

После доработки 17.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Методами совместной кристаллизации и совместного осаждения гидроксидов синтезированы ксерогели и порошки на основе диоксида циркония, получена керамика на их основе. Проведена оценка влияния условий синтеза на физико-химические свойства полученных материалов.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, совместная кристаллизация, СВЧ-обработка, керамика.

DOI: 10.31857/S0132665124040042, **EDN:** QBVIEU

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из диоксида циркония (ZrO_2) привлекает внимание специалистов в области материаловедения уже более 50 лет. Наноуровень организации структуры существует в любом материале, но не в каждом из них он может играть определяющую роль в формировании функциональных свойств [1]. Важной задачей материаловедения является сохранение наименьшего размера зерна в материале.

Тип химической связи и особенности строения кристаллической решетки обуславливают уникальные электрические, механические, оптические и другие свойства нанокерамики из диоксида циркония, что позволяет применять ее в самых различных областях медицины, энергетики, машиностроения [2–4].

Стабилизация кубической модификации диоксида циркония оксидами иттрия, церия и другими позволяет получать керамику для газовых сенсоров [5, 6]. При высоких температурах с- ZrO_2 демонстрирует кислород-ионную проводимость, появляющуюся в результате накопления кислородных вакансий, компенсирующих при образовании твердого раствора недостаток положительного заряда катионов [7–9].

Нанокерамика из диоксида циркония обладает целым комплексом уникальных свойств, что определило широкий спектр возможных областей применения.

Снижение размера зерен керамики до 100 нм приводит к качественному изменению ее свойств.

Для получения наноструктурной керамики необходимо обеспечить получение порошков-прекурсоров с узким распределением частиц по размер. Одним из основных направлений развития керамической технологии является комплексное изучение влияния метода синтеза исходных порошков и их состава на свойства нанокерамики. Принципиально новые возможности для неорганического синтеза может открыть использование мономодового СВЧ-нагрева, основанного на распространении электромагнитного пучка от магнетрона вдоль волновода, в котором устанавливается стоячая волна. Это позволяет сфокусировать микроволновую энергию в малом объеме, в котором располагается реакционная смесь, и очень быстро инициировать химические и структурные превращения, невозможные при обычном термическом или многомодовом СВЧ-нагреве [10].

Целью данной работы являлся жидкофазный синтез порошков, получение керамики на основе диоксида циркония и изучение свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ксерогелей состава 95.5 мол. % ZrO_2 –4.5 мол. % Y_2O_3 в работе использовали методы совместной кристаллизации и совместного осаждения гидроксидов.

Для получения кристаллогидрата на основе диоксида циркония методом совместной кристаллизации (образцы СК) водные растворы азотнокислых солей циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «чда» и иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки «чда» смешивали согласно выбранному стехиометрическому соотношению и выпаривали на водяной бане [11].

Синтез ксерогелей методом совместного осаждения (образец СС) гидроксидов осуществляли из разбавленных водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия водным раствором аммиака NH_4OH (рН = 9–10) марки «чда». Полученный осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием и затем подвергали низкотемпературной обработке при $-25\text{ }^{\circ}C$ (24 ч) для снижения степени агломерации частиц за счет вымораживания кристаллизационной и адсорбированной воды [12]. Замороженный осадок и кристаллогидрат сушили при $110\text{ }^{\circ}C$ (2 ч). Ксерогели СС и СК-М обжигали при $600\text{ }^{\circ}C$ (1 ч) в муфельной печи на воздухе. Образец порошка СК-СВЧ был получен с помощью установки сверхвысоко-частотного нагрева (СВЧ) с одномодовой камерой волноводного типа, которая включает магнетрон 2.45 ГГц, циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру ($45 \times 90 \times 170$ мм), модуль согласования, датчики резонанса. СВЧ обработку ксерогеля проводили при $600\text{ }^{\circ}C$ в течение 10 мин [13, 14].

Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме при давлении ~ 260 МПа и спекали на корундовых подложках в печи SNOL 6.7/1300 при $1300\text{ }^{\circ}C$ в воздушной среде с изотермической выдержкой в течение 2 ч.

Термический анализ образцов ксерогелей проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM. Измерения осуществляли в платиновых тиглях в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000 $^{\circ}C$ со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$.

Кислотно-основные характеристики поверхности частиц полученных ксерогелей исследовали методом измерения кинетики рН суспензий [15–17], получаемых при введении их навесок массой 25–30 мг в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой. Измерения рН суспензии проводили с использованием рН-метра «Мультитест» ИПЛ-301 через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 сек и далее через каждые 30 сек в интервале времени от 1 до 5 мин и через каждые 60 сек в течение последующих 5 мин после погружения навески.

Средний размер гидродинамического диаметра (D , нм) частиц ксерогелей, полученных в работе, определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора NanoBrook 90 PlusZeta фирмы Brookhaven Instruments. Для проведения данного исследования были приготовлены водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Относительная погрешность определения составляла 8 %.

Электронно-микроскопическое исследование (СЭМ) поверхности частиц порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Scientific Quattro и Tescan MIRA-3.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков осуществляли на дифрактометре D8-Advance «Bruker» (CuK_α -излучение, $2\theta = (15–60)^\circ$, на воздухе). Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием международной базы данных ICDD–2006, результаты анализа обрабатывали с помощью программы «WINFIT 1.2.1.» на основе Фурье-преобразования профиля рефлекса [18, 19].

Расчет открытой пористости $P_{\text{откр}}$ (%) и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж.}}$ (г/см³) осуществляли по ГОСТ [20]:

Кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж.}}$ в г/см³ вычисляли по формуле:

$$\rho_{\text{каж.}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{воды}}$$

Открытую пористость $P_{\text{откр}}$ в процентах вычисляли по формуле:

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%$$

В уравнениях использованы следующие обозначения: m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса насыщенного образца, погруженного в жидкость, г; m_3 – масса насыщенного жидкостью образца на воздухе, г; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды при температуре эксперимента в г/см³ ($\rho_{\text{воды}} = 0,9978$ г/см³).

Линейную усадку ($Y_{\text{лин.}}$, %) спеченной керамики определяли по формуле:

$$Y_{\text{лин.}} = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100\%,$$

где L_0 – начальное расстояние между нанесенными на отформованном образце метками, мм; L_1 – расстояние между нанесенными метками на спеченном образце, мм.

Измерение температурной зависимости электропроводности выполняли двухконтактным методом при кратковременном наложении постоянного тока и переменного с частотой 1 кГц напряжением 0.125 В [21, 22]. Для изучения

электрофизических свойств на торцевые поверхности таблетки наносили серебряные контакты, используя серебросодержащую пасту ПСН-1 (ООО "ЭЛ-МА-ПАСТЫ"), которую вжигали при температуре 600 °С. Значение сопротивления фиксировали автоматическим RLC-метром FLUKE PM6306 в интервале температур от 150 до 700 °С. Нагрев образца производили ступенчато с шагом в 50 °С с термостатированием на каждой температуре не менее 10 мин в трубчатой печи.

Удельную электропроводность (σ , См/см) определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R \cdot \frac{S}{L}},$$

где R – сопротивление, Ом; L – толщина таблетки, см; S – площадь торцевой грани, см².

При температуре 535 °С производили испытания образца на чувствительность к присутствию в атмосфере оксидов азота. Для этого в трубчатую печь, после термостатирования образца в течение 10 мин помещали тигель с 1 г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом каждые 30 с в циклическом режиме снимали годограф импеданса в диапазоне частот от 2 МГц до 3 Гц, используя Impedancemeter Elins Z-2000 и программное обеспечение прибора и фиксируя изменение температуры вблизи образца с помощью контрольной термопары ячейки (Pt/PtRh10). После окончания реакции разложения тигель вынимали. Для выделения и исключения вклада колебаний температуры в изменение сопротивления образца перед окончанием опыта отключали питание печи и фиксировали импеданс образца в режиме охлаждения с печью. После окончания испытаний изменение сопротивления образца во времени определяли по пересечению годографа импеданса с осью Z' . Чувствительность к присутствию NO_x в атмосфере рассчитывалась исходя из максимального значения сопротивления при разложении используемой соли и сопротивления образца при той-же температуре определенного по значениям, зафиксированным в режиме охлаждения, для отделения влияния колебаний температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования термолитиза полученных ксерогелей и кристаллогидрата приведены на рис. 1 а, б.

Эндотермические эффекты в диапазоне температур от 113 до 125 °С свидетельствуют о протекании процесса дегидратации. Потеря массы в обоих случаях составляет 45%.

Небольшой эндотермический эффект 270 °С на кривой ДТА ксерогеля, полученного методом совместной кристаллизации (рис. 1 а), свидетельствуют о протекании процесса удаления оксидов азота.

Экзотермические эффекты при температурах 442 и 474 °С соответствуют процессу кристаллизации твердого раствора на основе ZrO_2 .

Использование методов совместной кристаллизации и соосаждения позволяет получать частицы гидратированных оксидов, поверхность которых содержит большое количество гидроксильных групп, способных участвовать в реакциях катионного или анионного обмена.

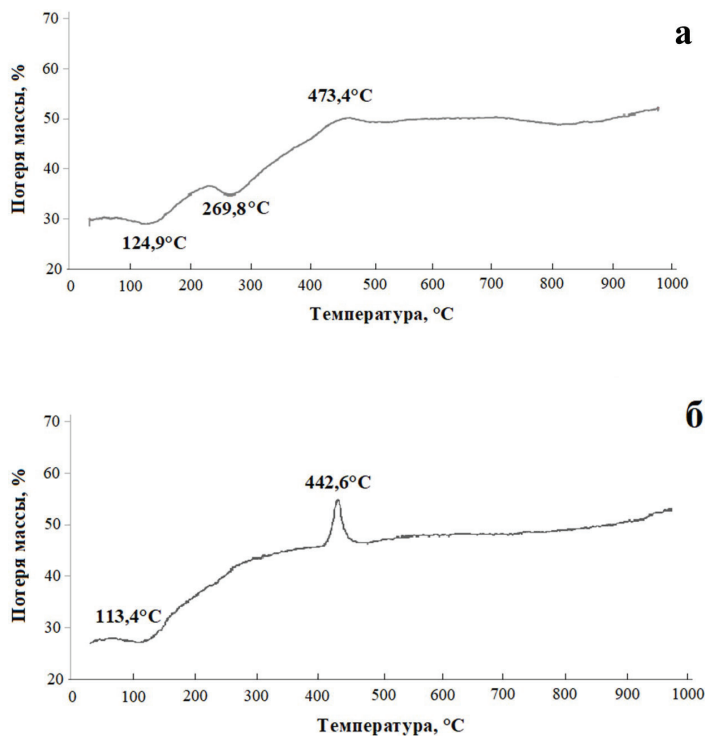


Рис. 1. Кривые ДТА ксерогелей в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученных методом совместной кристаллизации (а) и совместного осаждения гидроксидов (б).

Поверхность образовавшейся частицы обладает избыточной энергией, что способствует насыщению связей за счет адсорбции молекул из окружающей среды.

Результаты измерения кинетики рН водных суспензий ксерогелей показали, что для исследуемых образцов характерно заметное снижение рН в первые 10–30 сек после погружения в воду. Это указывает на присутствие на поверхности их частиц кислотных центров Льюиса (ЛКЦ), способных к быстрому взаимодействию с водой с последующим отщеплением от нее ОН-групп. В дальнейшем наблюдается плавное снижение рН, что указывает на наличие кислотных центров Бренстеда, образованных группами $\text{Zr}\text{--OH}$.

При адсорбции воды на поверхности частиц, покрытых гидроксильными группами или катионами, возможно возникновение относительно непрочных молекулярных комплексов $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y^{n+}$. Дальнейшая агрегация за счет протекания реакции конденсации приводит к образованию агломератов $[(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Zr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$, в которых частицы связаны между собой уже силами химической связи [11, 12]. Таким образом, преобладание на поверхности ОН-групп может свидетельствовать об агрегированности частиц ксерогелей.

Электронно-микроскопическое исследование порошков, полученных обжигом и СВЧ-обработкой при 600 °C, свидетельствует о наличии во всех образцах агрегатов размером ~100 мкм и меньше.

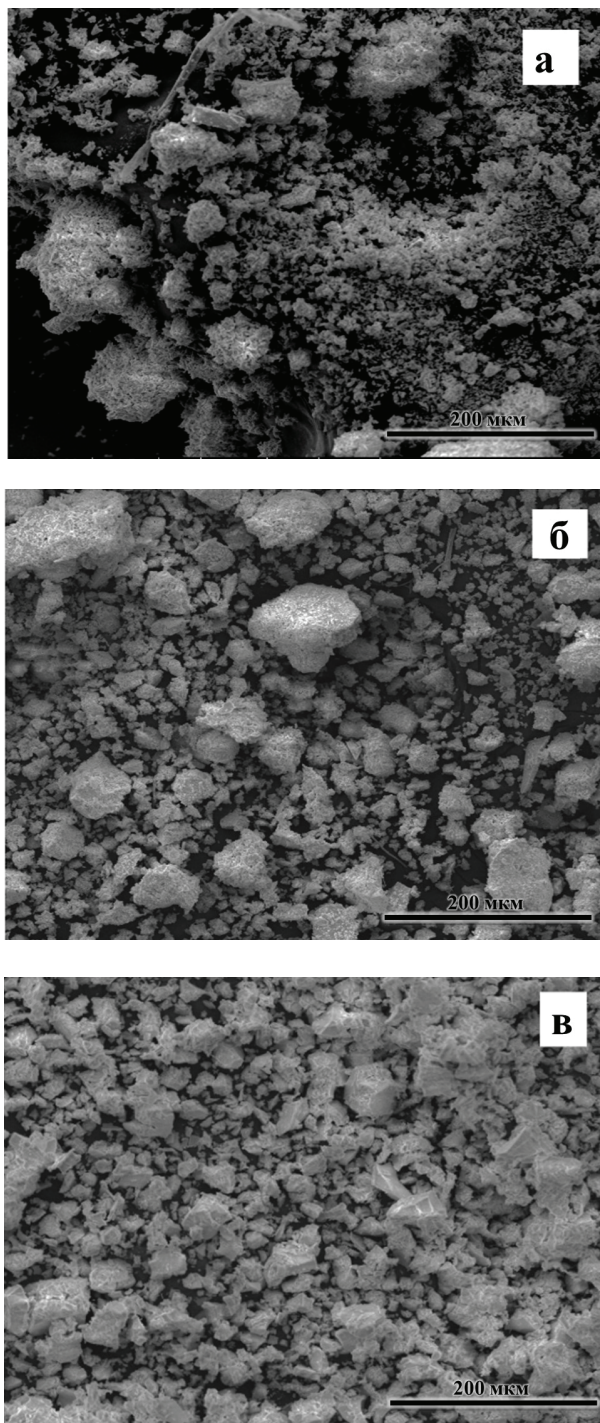


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученных методом совместной кристаллизации, после обжига при 600°C (а), после СВЧ-обработки (б) и полученного обжигом соосажденного ксерогеля при 600°C (в).

Таблица 1. Характеристики полученных образцов спеченной керамики

Состав	Фазовый состав	$\rho_{\text{каж.}} (\pm 3\%), \text{ г/см}^3$	$P_{\text{откр}} (\pm 3\%), \%$	$Y_{\text{лин}} (\pm 3\%), \%$
СС	$c\text{-ZrO}_2$	5.25	13	20
СК-М	$c\text{-ZrO}_2, m\text{-ZrO}_2$	4.12	26	11
СК-СВЧ	$c\text{-ZrO}_2, m\text{-ZrO}_2$	2.97	36	1

Порошки, полученные обжигом кристаллогидратов (рис. 2 а), характеризуются широким распределением частиц по размерам с угловатой осколочной формой. Отдельные частицы достигают размеров ~ 200 нм и, вероятно, являются агрегатами, плохо поддающимися разрушению. При кристаллизации из растворов наряду с зарождением и последующим ростом кристаллов протекает их агрегация и агломерация [11]. Образование таких агломератов за счет формирования мостиков Zr-O-Zr в порошках после обжига затрудняет диффузию частиц в процессе спекания в поровое пространство, что способствует увеличению пористости спеченной керамики.

Частицы порошка, полученные СВЧ-обработкой имеют более правильную форму без острых углов и сколов (рис. 2 б). Средний размер частиц и агломератов составляет 150 мкм. Применение СВЧ-обработки позволяет значительно сократить время проведения обжига до 10 мин при том, что продолжительность традиционного обжига в муфельной печи составляет 1 ч.

Порошок, полученный обжигом соосажденного ксерогеля (рис. 2 в), характеризуется низким распределением частиц правильной формы по размерам. Средний размер частиц не превышает 100 мкм, что является результатом предварительной заморозки, способствующей уменьшению размера агломератов [12].

Значения линейной усадки, кажущейся плотности и открытой пористости полученной керамики, а также ее фазовый состав, представлены в табл. 1.

Наименьшей открытой пористостью обладает образец керамики, полученной из соосажденных порошков. Керамика на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученная при помощи СВЧ-обжига кристаллогидрата и последующего спекания порошка, имеет низкую кажущуюся плотность (2.97 г/см^3) и, соответственно, высокую открытую пористость (36 %).

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образец керамики, полученный спеканием соосажденных порошков, представляет собой кубический твердый раствор диоксида циркония. Керамика же, полученная из кристаллогидратов, содержит помимо кубической моноклинную фазу. Таким образом, для изучения температурной зависимости электропроводности был выбран образец керамики серии СС.

На рис. 3 приведены результаты исследования чувствительности образца на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученного из порошка, синтезированного методом совместного осаждения, к присутствию в атмосфере оксидов азота, выделяющихся при термическом разложении навески $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Образец обладает высоким значением электропроводности — $\sigma_{545} = 3.8 \cdot 10^{-4} \text{ См/см}$. При выделении оксидов азота в процессе нагрева наблюдается резкое изменение электропроводности исследуемого образца, что свидетельствует о перспективности его применения в газочувствительных сенсорах.

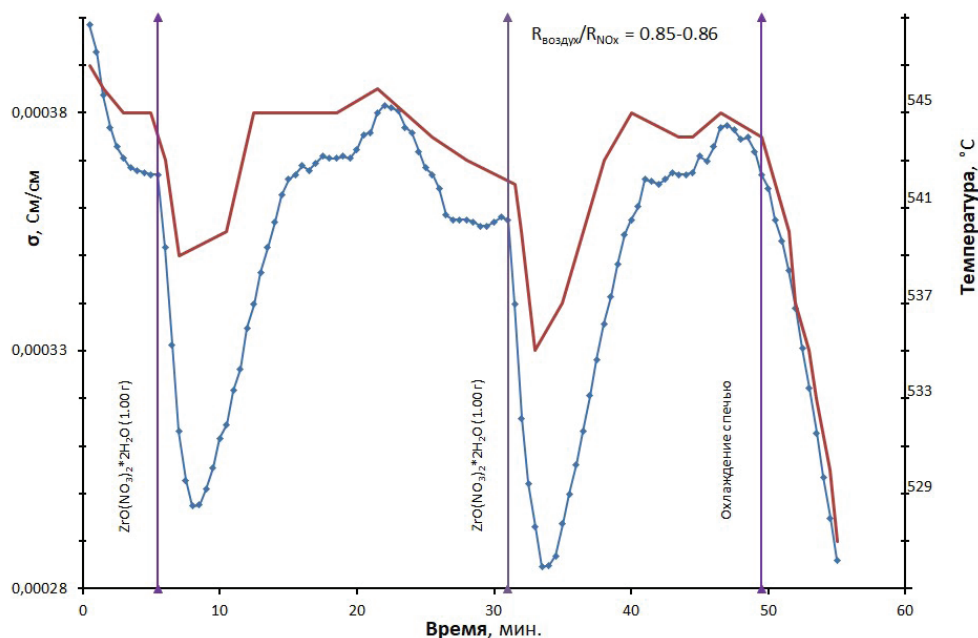


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности керамики на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, полученного из соосаженных порошков, в присутствии оксидов азота, выделяющихся при термическом разложении $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жидкофазные методы синтеза позволяют получать частицы гидратированных оксидов, поверхность которых содержит большое количество гидроксильных групп и обладает избыточной энергией. СВЧ-излучение способствует интенсификации удаления влаги, тем самым разрыхляя структуру кристаллогидрата, полученного методом совместной кристаллизации и способствуя уменьшению размеров частиц и частичному разрушению крупных агрегатов. Керамика на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученная при помощи СВЧ-обжига кристаллогидрата и последующего спекания порошка, характеризуется высокой открытой пористостью (36 %).

Полученные материалы перспективны для применения в газочувствительных сенсорах, в частности в системах контроля содержания оксидов азота в выхлопных газах автомобильного транспорта и газовых смесей, образующихся в различных высокотемпературных промышленных процессах.

Работа выполнена в рамках темы НИР НИЦ КИ 1023033000122-7-1.4.3 «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поздняков В.А. Об обобщенных структурно-масштабных состояниях материалов с ультрадисперсной структурой // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 4. С. 753–757.
2. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Кутейникова А.Л., Ануфриева Е.В., Вартанян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Нагаюк И.И., Горелик Е.И., Сабурин И.Н., Муравьев Э.Н. Современная оксидная керамика и области ее применения // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 3–13.
3. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
4. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Химические методы получения исходных порошков // Стекло и керамика. 2008. № 2. С. 3–7.
5. Miura N., Sato T., Anggraini S.A., Ikeda H., Zhuikyov S. A review of mixed-potential type zirconia-based gas sensors // Ionics. 2014. Vol. 20. Iss. 7. P. 901–925.
6. Толкачева А.С., Павлова И.А. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Ч. 1. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.
7. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония. Под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
8. Заводинский В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 3. С. 441–445.
9. Fray D., Varga Á., Mounsey S. Fuel Cells [Электронный ресурс] // University of Cambridge — Режим доступа: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>.
10. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии. 2004. 73. 9. 899–916.
11. Линников О.Д. Механизм формирования кристаллического осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов [Электронный ресурс] // Институт химии твердого тела УрО РАН — Режим доступа: <http://www.ihim.uran.ru/files/info/2015/2014-62.pdf>.
12. 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. Vol. 48. Iss. 5. Pp. 6245–6249.
13. Кескинова М.В., Верзунов П.П., Туркин И.А., Сычев М.М. Активация $Zr_{0.95-x}Y_{0.05}O_2:Eu^{3+}_x$ термообработкой в электромагнитном поле микроволнового диапазона // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 6 С. 528–535.
14. Кескинова М.В., Константинова Д.А., Мякин С.В., Федоренко Н.Ю., Сычев М.М. Сравнительное исследование люминофоров в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$, полученных методами мокрого смешения и совместного осаждения с последующей СВЧ-обработкой // Физика и химия стекла. 2020. Т. 47. № 1. С. 93–99.
15. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика рН-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 85 с.
16. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб: Лань. 2017. 284 с.
17. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат. 2016. 271 с.

18. *Krumm S.* An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // Materials Science Forum. 1996. Vol. 228–231. P. 183 – 188.
19. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
20. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: Стандартиформ, 2014. 10 с.
21. *Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 118-126.
22. *Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O. Yu., Morozov N.A., Kuchaeva S.K., Galankina O.L.* Combustion synthesis and electrophysical properties of hollandites of the system $\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{TiO}_2$ (Me = Mg, Ni, Cu) // Ceramics International. 2022. Vol. 48. Iss. 17. P. 24283-24289.

УДК 666.9-1; 666.9-128; 631-453

ТОКСИЧНОСТЬ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ

© 2024 г. Цыганова Т. А.¹, Соколов А.², Лушанкин Я. П.¹, Старицын М. В.³,
Куриленко Л. Н.¹, Анфимова И. Н.¹¹Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова,³НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49

e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.24

После доработки 10.05.24

Принята к публикации 9.07.24

В статье представлены результаты исследования токсичности высококремнеземных кварцоидных стекол (КС), содержащих цезий, полученных на основе двухфазного щелочноборосиликатного стекла. Установлено, что токсичность исследуемых КС по отношению к *Paramecium caudatum* не превышает допустимого уровня и изменяется в зависимости от содержания щелочных ионов в КС и времени контакта мелкодисперсного порошка КС с водой. Предположено, что выявленная токсичность связана, прежде всего, с извлечением в водный раствор ионов натрия и цезия.

Ключевые слова: двухфазные щелочноборосиликатные стекла, кварцоидные стекла, токсичность, биотестирование, цезий

DOI: 10.31857/S0132665124040058, **EDN:** QBTMRS

ВВЕДЕНИЕ

Исследование токсичности (биоактивности) КС, содержащих цезий, связано с актуальностью изучения современных материалов с точки зрения экологической безопасности. Высококремнеземные КС, содержащие цезий, могут быть применены в установках медицинского назначения [1–2]. Кроме того, известно, что боросиликатные стекла используются для остекловывания жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [3–4]. Исследуемые цезийсодержащие высококремнеземные КС, которые синтезируют на базе двухфазных щелочноборосиликатных стекол [5], представляют собой интерес как модельные стекла в качестве контейнеров для захоронения ЖРО [6–8]. С другой стороны, моделирование ситуации попадания во внешнюю среду токсичных веществ в результате аварий или природных катастроф, позволяет получить информацию для предварительной оценки последствий для живых организмов. Очевидно, что наличие в составе стекла щелочных металлов, в данном случае цезия и натрия, при попадании во внешнюю среду представляют собой потенциальную опасность для живых организмов из-за создания щелочной среды, приводящей к денатурации белка, и соответственно, к их гибели [9–10]. Предыдущие исследования токсичности пористых

стекол (ПС), являющихся перспективным материалом для применения в качестве водных фильтров, показали приемлемые значения уровня токсичности [11]. В продолжении работ, связанных с синтезом цезийсодержащих КС—Cs методом импрегнирования ПС растворами солей цезия и его последующим спеканием [8], было логичным получить новую информацию о характере воздействия КС на живые организмы в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы высококремнеземные кварцоидные стекла (КС), содержащие цезий. В результате проработки двухфазного стекла НФФ состава $6.8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70.4\text{SiO}_2 \cdot 0.19\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.52\text{F}$ (мол. %) [5] с заводской т.о. $550^\circ\text{C} - 40\text{ ч.}$ в 3 моль/л HNO_3 в виде пластин (исходный размер $15 \times 15 \times 2$ мм), были синтезированы пористые стекла ПС НФФ состава $0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75\text{SiO}_2 \cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$ (мас.%) [5], которые затем были последовательно пропитаны водными растворами CsNO_3 и термически обработаны до получения КС—Cs [8]. Содержание щелочных металлов определяли методом пламенной фотометрии (спектрометр «iCE 3000 Series» производства Thermo Fisher Scientific, США). Погрешность определения цезия и натрия в КС составляла ± 3 отн. %. Исследование линейного профиля концентрации цезия в КС по толщине образца проведено с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на поверхности перпендикулярного скола с шагом 25 мкм. Измерения проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Vega II, оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром, в режиме низкого вакуума. Давление в камере при включенном режиме низкого вакуума принимает значение около 15 Па. Ускоряющее напряжение электронной пушки при анализе элементного состава — 20 кВ. Спектрометр, на котором проводились исследования X-Max (Oxford Instruments), детектор с площадью кристалла 50 мм^2 . Спектральное разрешение приставки 129 эВ (для Mn—K α). Результаты измерения элементного состава приведены в весовых процентах с ошибкой измерения 0.1%. Измерения pH водных вытяжек проводили с помощью pH-метра Hanna HI 2211.

Биотестирование для определения токсичности КС проводилось по отношению к *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька) с помощью прибора «Биотестер 2М» (погрешность измерений 5%), согласно аккредитованной методике [12]. Приготавливались водные суспензии мелкодисперсных порошков (размер зерен ≤ 0.063 мм), полученных при измельчении пластин КС, с концентрацией КС в маточном растворе 1.0 г/л. Порошки выдерживались различное время (1–10 суток), затем их отфильтровывали для отделения водной вытяжки от сухого остатка. Суть методики состоит в определении способности живых организмов реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций (в направлении изменения концентраций) этих веществ (хемотаксическая реакция), избегая их вредного воздействия [12]. Согласно методике, для каждого образца было подготовлено по 3 кюветы.

Количественной оценкой параметра тест-реакции является индекс токсичности Т, характеризующего токсическое действие путем расчета соотношения числа клеток инфузорий, наблюдаемых в контрольной и анализируемой пробах. Индекс токсичности Т может принимать значения от 0 до 1 и рассчитывается по формуле [12]:

$$T = \frac{\bar{I}_K - \bar{I}_{\text{ан.пробы}}}{\bar{I}_K},$$

где T – индекс токсичности (безразмерная величина); $\bar{I}_K$ и $\bar{I}_{\text{ан.пробы}}$ – средние значения интегральных сумм пересечения инфузориями линии раздела сред в пробе, для контрольных и анализируемых соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты эксперимента. В ходе исследований было оценено изменение pH водных растворов по сравнению с исходным ($\text{pH}_{\text{исх}} = 6.20$), которое показало небольшой сдвиг этого показателя в щелочную область на 0.08–0.80. Учитывая, что эксперимент проводился на порошках КС с большим значением поверхности ($435 \text{ см}^2/\text{г}$), происходит частичное «выщелачивание» КС, при котором во внешний раствор выходят щелочные ионы натрия и цезия (содержание в исходных КС в табл. 1). Это подтверждается исследованием содержания щелочных ионов в конечных растворах (табл. 2 и рис. 2).

Сопоставление результатов исследования токсичности КС показало, что для вымачивания в течение 5 суток наблюдается максимальная токсичность для КС без цезия, которая связана выделением ионов натрия в раствор, что согласуется с данными анализа растворов (рис. 2, табл. 2). При этом, для КС с цезием наблюдается увеличение токсичности с увеличением содержания цезия в КС (рис. 2).

При дальнейшем увеличении времени вымачивания КС в воде до 10 суток происходит уменьшение токсичности КС без цезия, хотя выделение этого иона

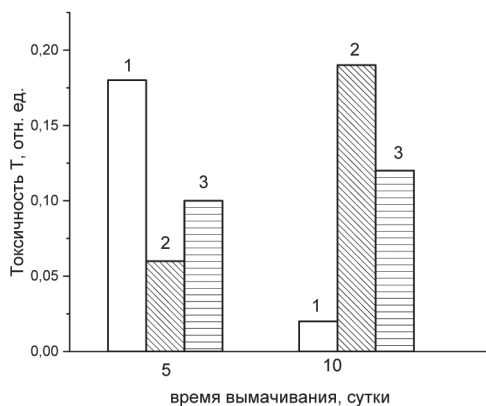


Рис. 1. Токсичность водной вытяжки порошка КС в зависимости от времени выдержки в воде по отношению к *Paramecium caudatum*. 1 – КС без цезия (ПС без пропитки), 2 – КС-Cs-0.3 (пропитка ПС в 0,3 М CsNO_3 – 1 сутки), 3 – КС-Cs-0.6 (пропитка ПС в 0,6 М CsNO_3 – 1 сутки).

Таблица 1. Содержание щелочных металлов в КС

Обозначение стекла	Условия пропитки ПС	Na_2O , масс. %	Cs_2O , масс. %
КС-Cs-0.3	0,3 М CsNO_3 – 1 сутки	0,46	0,76
КС-Cs-0.6	0,6 М CsNO_3 – 1 сутки	0,50	1,14

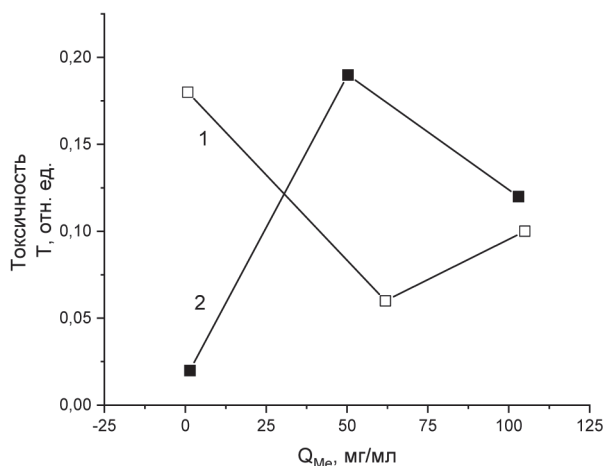


Рис. 2. Зависимость уровня токсичности T от суммарного содержания щелочных ионов Q_{Me} (натрия и цезия в пересчете на оксиды) в воде от времени вымачивания КС в воде. 1 – 5 суток вымачивания КС, 2 – 10 суток вымачивания КС.

Таблица 2. Содержание щелочных металлов в конечных растворах (в пересчете на оксиды)

Стекло	Q_{Na2O} , мг/мл		Q_{Cs2O} , мг/мл	
	5 суток	10 суток	5 суток	10 суток
без Cs	0,74	1,37	—	—
КС-Cs-0.3	0,57	0,61	61,32	49,66
КС-Cs-0.6	0,49	1,13	104,5	101,8

в раствор продолжается. Можно предположить, как это было в работе [11], что такое уменьшение токсичности с увеличением концентрации ионов натрия в растворе связано с его частичной адсорбцией на частицах коллоидного кремнезема. Для КС-Cs-0.3 и КС-Cs-0.6 сохраняется тенденция увеличения уровня токсичности для каждого стекла в зависимости от содержания цезия в КС. Однако, в этих условиях вымачивания наибольшая токсичность достигается для КС-Cs-0.3. Отсутствие прямой зависимости уровня токсичности исследуемых КС от содержания натрия и цезия приводит к предположению о некоторой концентрационной зоне эссенциальных (жизненно необходимых) элементов, благоприятных для исследуемого организма. Это подтверждается результатами предыдущего эксперимента [11], которые продемонстрировали для стекла ПС НФФ даже инверсию уровня токсичности в сторону отрицательных значений.

Измерения линейных профилей концентрации цезия в КС (рис. 3) демонстрируют для исследуемых образцов сходную между собой картину распределения цезия по толщине, кроме краевых значений.

При сопоставлении этих данных с результатами анализа на общее содержание цезия в КС (табл. 1) можно предположить, что именно за счет большего содержания цезия на краях образцов для КС-Cs-0.3 происходит увеличение токсичности порошков, полученных из этого стекла (рис. 1, 10 сут).

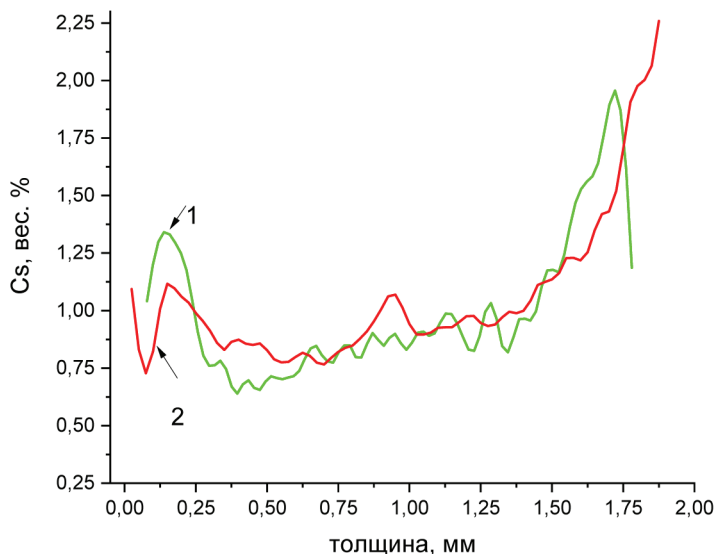


Рис. 3. Распределение Cs по толщине образцов КС по данным ЭДС в зависимости от условий пропитки в водном растворе нитрата цезия: 1 – КС-Cs-0.3 – 1 сутки; 2 – КС-Cs-0.6.

В целом, полученные результаты показали, что после контакта КС и КС-Cs с подвижными микроорганизмами для всего исследуемого диапазона содержания цезия в КС (во всем интервале исследованных концентраций пропитывающих растворов) все растворы имеют допустимый уровень токсичности ($T \leq 0,40$), что свидетельствует об их безопасности и безопасности самих образцов КС-Cs для окружающей среды [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты тестирования показали, что для исследуемых высококремнеземных КС, содержащих цезий, токсичность по отношению к *Paramecium caudatum* не превышает допустимый уровень ($T \leq 0,40$) и обусловлена прежде всего, присутствием в воде щелочных ионов натрия и цезия, вышедших из КС. Допустимый уровень токсичности водных вытяжек порошков КС демонстрирует безопасность растворов и безопасность самих образцов КС для окружающей среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (Тематика 3) и 1023032900385-8-1.4.3) (проект FFEM-2022-0004)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rump A., Ostheim P., Eder S., Hermann C., Abend M., Port M. Preparing for a “dirty bomb” attack: the optimum mix of medical countermeasure resources // Military Medical Research. 2021. Vol. 8. Article 3.

2. *Hu P.-S., Chou H.-J., Chen C.-A., Wu P.-Y., Hsiao K.-H., Kuo Y.-M.* Devising Hyperthermia Dose of NIR-Irradiated $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ Nanoparticles for HepG2 Hepatic Cancer Cells // *Nanoscale Res. Lett.* 2021. Vol. 16. Article 108. P. 1–10.
3. *Abbasi A., Davarkhah R., Avanes A., Yadollahi A., Ghannadi-Maragheh M., Sepehrian H.* Development of Nanoporous Alumino-borosilicate as a Novel Matrix for the Sorption and Stable Immobilization of Cesium Ions // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 2019. V. 30. P. 369–378.
4. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* Radionuclides containment in nuclear glasses: an overview // *Radiochimica Acta.* 2017. V. 105. № 11. P. 927–959.
5. *Т.В. Антропова, Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н.* Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // *Физика и химия стекла.* 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.
6. *Lago D.C., Sánchez A.D., Prado M.O.* Cesium immobilization in porous silica And ^{137}Cs self-heating simulations // *Journal of Nuclear Materials.* 2022. V. 565. 153697.
7. *Koroleva Olga N., Nevolina Lyubov A. and Korobatova Nadezhda M.* Glass-Containing Matrices Based on Borosilicate Glasses for the Immobilization of Radioactive Wastes // *J. Compos. Sci.* 2023. Vol. 7. P. 505. <https://doi.org/10.3390/jcs7120505>
8. *Tsyganova T. A., Girsova M. A., Kurylenko L. N., Dikaya L. F., and Staritsyn M. V.* New Cesium-Containing Quartzoid Glasses // *Glass Physics and Chemistry.* 2023. Vol. 49. No. 5. P. 456–462. DOI: 10.1134/S1087659622600417
9. *Schmitz S. I., Widholz B., Essers C., Becker M., Tulyaganov D. U., Moghaddam A., Gonzalo de Juan I., Westhauser F.* Superior biocompatibility and comparable osteoinductive properties: Sodium-reduced fluoride-containing bioactive glass belonging to the CaO-MgO-SiO_2 system as a promising alternative to 45S5 bioactive glass // *Bioactive Materials.* 2020. Vol. 5. Issue 1. P. 55–65.
10. *Brito A.F., Antunes B., Dos Santos F., Fernandes H.R., Ferreira J.M.F.* Osteogenic capacity of alkali-free bioactive glasses. In vitro studies // *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2017. Vol. 105. N 8. P. 2360–2365.
11. *Цыганова Т.А., Рахимова О.В.* Исследование токсичности высококремнеземных пористых стекол методом биотестирования // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. N 1. С. 107–111. DOI: 10.31857/S0132665121010121.
12. Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных, талых, технологических вод экспресс-методом с применением прибора серии «Биотестер». ФР.1.39.2015.19242.

УДК 584

**СИНТЕЗ ГИДРОКСИАПАТИТА, ЗАМЕЩЕННОГО ИОНАМИ РЗЭ
ЭЛЕМЕНТОВ (La^{3+} , Ce^{3+})**

© 2024 г. Голованова О. А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского.
Россия, 644077, Омская область, г. Омск, пр. Мира, 55 а,
e-mail: golovanova2000@mail.ru

Поступила в редакцию 2.06.22

После доработки 10.02.24

Осуществлен синтез замещенных апатитов с варьированием содержания ионов La^{3+} и Ce^{3+} . Методами РФА и ИК-спектроскопией доказано образование замещенного гидроксиапатита (La-ГА, Ce-ГА). Показано изменение параметров кристаллических решеток синтезированных фаз, что свидетельствует о замещении ионов Ca^{2+} на ионы РЗЭ в структуре гидроксиапатита. Методом АЭС с ИСП доказано присутствие ионов РЗЭ в твердых фазах. При изучении резорбции синтезированных образцов выявлено, что катион-замещенные гидроксиапатиты менее растворимы, чем не допированный ГА.

Ключевые слова: лантан и церий, гидроксиапатит, отношения Ca/P, растворимость

DOI: 10.31857/S0132665124040064, **EDN:** QBSYOF

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время довольно распространенными являются заболевания костной системы человека: остеопороз, остеопения, остеомаляция, остеоартроз, рак и другие [1–3]. Вследствие наличия костных заболеваний в медицине ежегодно используется десятки тысяч имплантов и эндопротезов, которые делятся на два типа: биоинертные и биоактивные. Ко вторым относятся два вида материалов на основе фосфата кальция: гидроксиапатит (ГА) и β -трикальцийфосфат, которые обладают хорошей биосовместимостью, биорезорбируемостью и остеоиндуктивностью с человеческим костным скелетом [4–7].

Чистый ГА, как правило, не используется в имплантатах, так как такой материал является достаточно хрупким, а также из него трудно получить изделие определенной формы. Поэтому используют модифицированный ГА посредством введения в его структуру различных металлов, которые изменяют свойства материала, в том числе его биоактивность и биорезорбируемость [8–12].

Некоторые соединения лантаноидов, такие как соли лантаноидов, комплексы и наночастицы успешно используется при лечении костных заболеваний. Также известно, что включение лантаноидов в структуру гидроксиапатита делает его перспективным в инженерии костного материала, в том числе, изменяет антимикробную активность. Замещение оказывает значительное влияние на структуру, растворимость и термостойкость [13–15].

Ионы РЗЭ не являются агрессивными при воздействии на человеческий организм, так как они не обладают окислительными свойствами, а также имеют гидратную оболочку, что понижает их активность [16–18].

Наночастицы ГА, легированные ионами лантаноидов, могут использоваться в качестве люминесцентных меток и стать альтернативой органическим флуорофорам, так как они более стабильны и имеют больший срок службы. Такие материалы позволяют исследовать ткани при работе в области хирургии, костной инженерии и при процессе восстановления тканей [15]. Наиболее интенсивно изучаемыми ионами являются Eu^{3+} и Tb^{3+} . Как правило, ГА, допированный ионами лантаноидов, имеет преимущества перед другими фотолюминесцентными материалами: имеет низкую токсичность, большую химическую и термическую стабильность, высокий квантовый выход [15]. ГА, обладающий люминесцентными свойствами, могут эффективно применять для биовизуализации при контролируемой доставке лекарств [19].

Наноматериалы, допированные люминесцентными ионами, могут применять в экспресс-тестах для проведения высокочувствительных диагностических биоанализов, а также в качестве контрастных агентов для проведения магнитно-резонансной томографии [20].

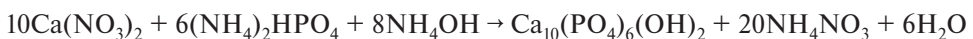
Известно, что лантаноиды обладают высоким сродством к ГА. Это связано с тем, что лантаноиды, обозначаемые как Ln^{3+} , имеют близкие ионные радиусы с ионами Ca^{2+} , с этим связана их биологическая активность. РЗЭ ингибируют образование остеокластоподобных клеток и процесс резорбции костной ткани. При этом лантаноиды оказывают биологическое воздействие на организм, вследствие чего подавляется рост бактерий, и при это изменяется структура наружной клеточной мембраны, отвечающая за проницаемость клеток [21].

Существует исследования, где выяснили, что некоторые соли церия могут способствовать метаболизму костной ткани. Это связано с тем, что поведение церия в организме подобно с действием ионов кальция, так как они имеют схожие радиусы и близкие значения электроотрицательностью, также ионы Ce^{3+} обладают антибактериальными свойствами. Причем, чем выше степень замещения ионов кальция на ионы церия, тем лучшими свойствами обладает используемый материал. ГА, замещенный ионами Ce^{3+} , показывает хорошую биосовместимость и способствуют росту остеобластических клеток [22]. ГА, допированный La^{3+} обладает высокой прочностью, а также поддерживает адгезию остеобластов; допированный Y^{3+} является биосовместимым, поддерживает пролиферацию клеток, способствуют ускоренному росту фибробластов и лучшей адгезии остеобластов по сравнению с чистым гидроксиапатитом. ГА, содержащий Ce^{3+} ионы, обладает разрушающим действием против бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

Таким образом, целью работы является получение гидроксиапатита, допированного ионами РЗЭ (La^{3+} , Ce^{3+}), и изучение состава, структуры и свойств полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза гидроксиапатита. Получение гидроксиапатита осуществляли методом осаждения из водных растворов, в соответствии с уравнением:



Для приготовления всех растворов использовались реактивы квалификации «чда».

Для получения осадка необходимо сливание трех растворов: нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, двузамещенного фосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и водного раствора аммиака NH_4OH (два последних смешивают вместе). Синтез проводится при температуре $23\text{--}25^\circ\text{C}$.

Далее к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при быстром перемешивании со скоростью 4.5–5.0 мл/мин по каплям добавляют раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. После доводят pH полученного раствора до необходимого значения (9.00 ± 0.05) и оставляют для кристаллизации на 7 суток. Полученный осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой ($V = 50$ мл) и этанолом для улучшения дисперсионных характеристик. После осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре $\sim 110^\circ\text{C}$ в течение суток.

Методика синтеза гидроксиапатита, замещенного ионами РЗЭ. Замещенный гидроксиапатит получают аналогично, используются неорганические соли кальция и фосфора, но при этом необходимо ввести ионы (La^{3+} , Ce^{3+}) соответствующих солей в раствор. Для этого используются хорошо растворимые соединения РЗЭ – $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Для получения гидроксиапатита с примесью РЗЭ (РЗЭ/ ($\text{РЗЭ} + \text{Ca}^{2+}$) от 1% до 5%, шаг – 1%) в раствор, содержащий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вводится 0.1 М раствор РЗЭ в количестве, отвечающему процентному содержанию.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводится на дифрактометре ДРОН-3, условия съемки дифрактограмм: монохромное CuK_α -излучение $\lambda = 0.154$ нм, интервал записи дифрактограмм для углов 2θ составлял $10\text{--}60^\circ$. Первоначальная обработка спектров осуществляется с помощью программы DifWin 1. Качественный и количественный анализ фазового состава образцов осуществляется в программе Match! 3 (Crystal Impact, Германия) на основе открытой кристаллографической базы данных (COD, 2020). На основе данных дифрактограмм проводится расчет параметров кристаллической решетки образцов с помощью программного пакета «Рентгеноструктурный табличный процессор» (RTP). Предел обнаружения методики составляет 5%. С использованием формулы Дебая–Шерра рассчитаны размеры кристаллитов [23].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия). В ходе исследования образец в виде порошка смешивали с KBr, наносили на германиевую кювету и прессовали. Регистрацию спектров исследуемых образцов проводили в области от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} , общее число сканирований 50. Обработку данных осуществляли с использованием программы OriginPro8.0. Предел обнаружения составляет 5%.

Изучение морфологии твердых фаз осуществляется с помощью микроскопа серии XSZ-107 и видеоокуляра TourCam при 160-ти кратном увеличении. Съемка микрофотографий осуществляется с помощью программы TourView.

Определение катионов РЗЭ металлов, содержащихся в твердых фазах синтезированных образцов, проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) [24]. Определение концентрации катионов РЗЭ металлов проводилось с помощью градуировочного графика. Пределы обнаружения в АЭС ИСП составляют от 0.1 до 50 мкг/л.

Для моделирования активной и пассивной фаз резорбции проведено растворение синтезированных образцов: в HCl с концентрацией 0.01М ($\text{pH} \approx 2$)

и в ацетатном буфере ($\text{pH} = 5.5$). Процесс проводили при интенсивном перемешивании $T = 298 \text{ K}$, при этом фиксировали, как изменяется показатель концентрации ионов Ca^{2+} (pCa) и величина кислотности среды pH на иономере И-160МИ через определенные промежутки времени ($\tau = 0\text{--}40$ мин). На основании полученных данных строили зависимости $\text{pCa} = f(\tau)$ и $\text{pH} = f(\tau)$, а также рассчитывали скорости растворения образцов. Полученные зависимости обрабатывали с помощью регрессионного анализа (программный пакет SigmaPlot 12.5).

Фотометрическим методом определяли остаточные концентрации в растворе фосфат-ионов в виде молибденовой сини (РД 52.24.382-2006, нормативные документы по определению «Массовой концентрации фосфатов и полифосфатов») на приборе КФК-2.

Методика определения ионов La^{3+} , Ce^{3+} в кислой среде с арсеназо (III). Определение концентрации ионов La^{3+} и Ce^{3+} проводили на спектрофотометре ЮНИКО-1201 при длине волны $\lambda = 650 \text{ нм}$ и длине кюветы $l = 3 \text{ см}$, $\text{pH} = 1.8\text{--}2.0$. Определение концентрации катионов РЗЭ металлов проводилось с помощью градуировочного графика $D = f(C(\text{РЗЭ}))$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование образцов методом РФА показало присутствие гидроксиапатита в качестве основной фазы в составе всех образцов. На рис. 1(а,г) представлены для сравнения дифрактограммы ГА без добавок, а также для образцов, которые были синтезированы с добавлением ионов La^{3+} (рис. 1(б)). На дифрактограмме выявлено наличие рефлексов при 25.8° (002), 28.9° (210), 31.8° (211), 32.9° (300), 34.0° (202), что подтверждает наличие фазы гидроксиапатита для образца без РЗЭ. Видно, что дифрактограммы для образцов с добавлением ионов La^{3+} в сравнении с дифрактограммой для ГА без добавления ионов La^{3+} имеют схожий вид, но при этом наблюдается смещение характеристических углов в сторону больших значений. Такое явление может свидетельствовать о процессе изоморфного замещения в структуре ГА ионов Ca^{2+} ($1.06 \text{ \AA}$) на ионы La^{3+} ($1.22 \text{ \AA}$), и как следствие изменению кристаллической решетки и ее параметров. На рис. 1(в) продемонстрированы дифрактограммы для ГА, синтезированного без добавления ионов Ce^{3+} , а также с добавлением ионов Ce^{3+} . Дифрактограммы имеют схожий вид, можно сделать вывод, что они однофазны. Для дифрактограмм образцов, синтезированных с добавлением ионов Ce^{3+} по сравнению с дифрактограммой для ГА без РЗЭ наблюдается смещение характеристических углов, вследствие этого можно предположить, что в фазах гидроксиапатита происходит процесс замещение ионов Ca^{2+} ($1.06 \text{ \AA}$) на ионы Ce^{3+} ($1.18 \text{ \AA}$).

На основе полученных дифрактограмм расчетным методом получены параметры кристаллической решетки синтезированных образцов (табл. 1).

Исходя из данных (табл. 1) сделано заключение, что для La-ГА и Ce-ГА происходит увеличение параметров решетки по сравнению с незамещенным ГА. Вероятно, это связано с тем, что радиус РЗЭ имеет большие значения, чем радиус Ca^{2+} . Большее увеличение параметра «а» по сравнению с параметром «с» связано с тем, что ионы лантана преимущественно занимают позицию Са (2) в структуре гидроксиапатита [1, 3, 8]. Но параметры решетки для Ce-ГА изменяются в меньшей степени, чем для La-ГА вследствие того, что разница между радиусом церия и кальция меньше, чем в случае лантана. Методом однофакторного

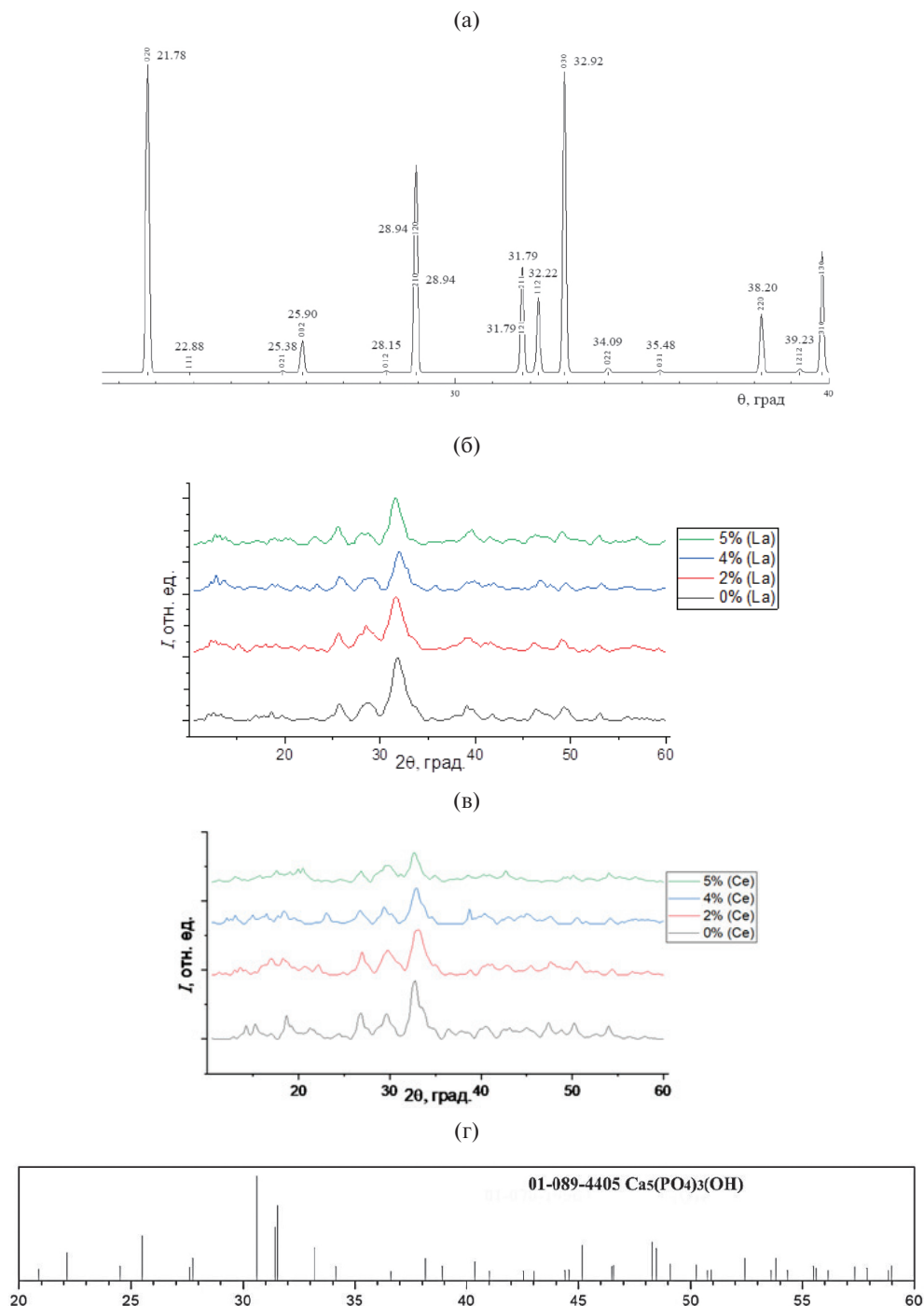


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов гидроксиапатита: фрагмент рентгенограммы гидроксиапатита с указанием углов 2θ отражений и соответствующих индексов hkl (а), с добавлением ионов La^{3+} (б), с добавлением ионов Ce^{3+} (в), штрих-рентгенограмма гидроксиапатита (г).

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки

Образец	$C_{PЗЭ}$ $C_{PЗЭ}+C_{Ca}$	Параметры решетки, нм	
		$a \pm 0.001$	$c \pm 0.001$
ГА	—	0.944	0.689
La-ГА	2%	0.948	0.694
	4%	0.951	0.695
	5%	0.960	0.699
Ce- ГА	2%	0.947	0.692
	4%	0.950	0.695
	5%	0.954	0.696

дисперсионного анализа с использованием программы STATIC 2 выявлено, что для всех замещенных образцов в сравнении с чистым ГА действие фактора статистически значимо.

По дифрактограммам с использованием формулы Дебая–Шеррера были вычислены средние размеры кристаллитов (ОКР). Размеры кристаллитов РЗЭ-апатитов вдоль [001] равны 30—32 нм и характерны для гидроксилапатитов, синтезированных методом осаждения [1, 2, 6, 16]. Получено, что образующиеся соединения находятся в нанокристаллическом состоянии, что повышает их применимость, а добавка ионов РЗЭ, как правило, не влияет на размеры кристаллитов синтезированных образцов. С помощью программы STATIC 2 был проведен однофакторный дисперсионный анализ, который показал, что действие фактора статистически недостоверно. Расхождением между выборками по среднему значению статистически не значимо.

Для установления группового состава синтезированных образцов была использована ИК-Фурье спектроскопия. На рис. 2а представлены спектры синтезированных образцов гидроксиапатита без РЗЭ и ГА с различным содержанием ионов La^{3+} . Видно, что частоты пропускания характеризуют структуру гидроксиапатита. Широкая полоса при $3340\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ принадлежит деформационным колебаниям группы OH^- , полоса в области $1590\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ характеризует деформационные колебания Н-О-Н структуры H_2O . Также наблюдаются валентные колебания малой интенсивности в области $1360\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ соответствующие колебаниям связи $P=O$ и полоса широкой интенсивности при $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания связи $P-O$, при $550\text{--}620\text{ см}^{-1}$ фиксируются деформационные колебания связи $P-O-P$. Также структуру характеризуют такие полосы: $880, 960 (\nu_2), 1080 (\nu_3), 565 (\nu_4)\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям группы PO_4^{3-} . Следует отметить, что спектры имеют схожий вид.

На рис. 2(б) приведены спектры для ГА без РЗЭ и ГА, синтезированного с добавлением ионов Ce^{3+} . Спектры всех синтезированных образцов имеют схожий вид, как и в случае ГА-La.

Отмечается существование на ряде ИК-спектров полосы в области $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебанию иона CO_3^{2-} . Наличие в структуре ГА карбонат ионов связано с тем, что в ходе синтеза гидроксиапатит поглощает из воздуха углекислый газ и вследствие этого ионы CO_3^{2-} могут локализоваться в кристаллической решетке в положении фосфат-ионов (В-типа), что характерно для

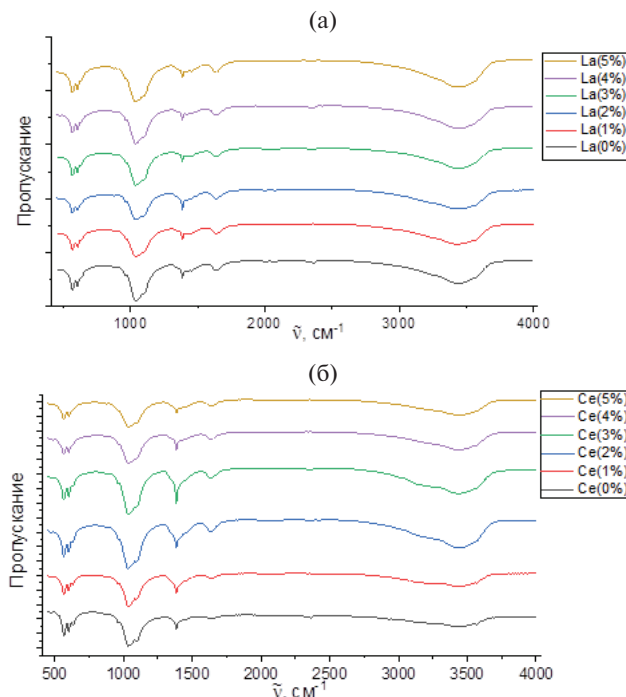


Рис. 2. ИК-спектры синтезированных образцов гидроксипатита: с добавлением ионов La^{3+} (а), с добавлением ионов Ce^{3+} (б).

биологических апатитов. ИК-спектры всех синтезированных образцов имеют одинаковый вид, это свидетельствует о замещении именно катионного положения в структуре ГА, а не анионного.

Полученные в ходе синтеза твердые фазы исследовались методом оптической микроскопии для изучения их морфологии. На микрофотографиях (рис. 3а) видно, что агрегаты ГА без ионов РЗЭ имеют грани неправильной формы, наблюдаются острые сколы, но при этом частицы имеют четкий контур и разброс по размерам. Для образцов с содержанием ионов РЗЭ, как правило, контур агрегатов принимает менее четкий вид по сравнению с гидроксипатитом, синтезированным без добавления ионов РЗЭ. Менее четкий контур проявляется у образцов с 5% добавкой (рис. 3в, д).

Для образцов с добавлением ионов РЗЭ прослеживается объединение частиц, то есть добавка РЗЭ в виде ионов способствуют образованию агрегатов неопределенной формы, этот эффект наиболее выражен для образцов с 5% добавкой ионов РЗЭ. Такое поведение объясняется агломерацией частиц, имеющих некомпенсированные заряды, что характерно при изоморфном замещении ионов кальция в структуре ГА ионами РЗЭ имеющих заряд $(3+)$.

Методом АЭС было определено и рассчитано содержание ионов РЗЭ в твердых образцах. Основываясь на результатах химического анализа и результатах АЭС можно предложить структурные формулы синтезированных образцов замещенных гидроксипатита (табл. 2).

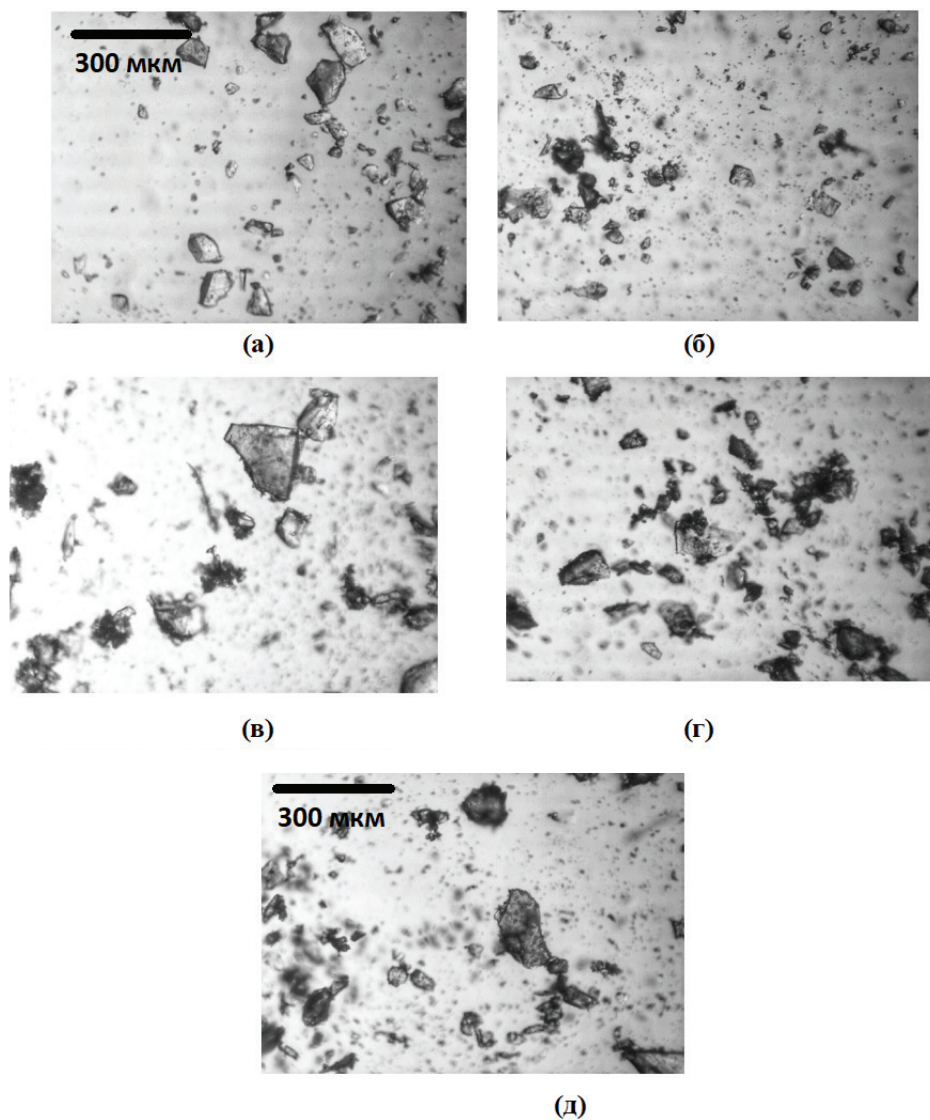


Рис. 3. Микрофотографии ГА: без добавления ионов РЗЭ (а); 2% La^{3+} (б); 5% La^{3+} (в), 2% Ce^{3+} (г); 5% Ce^{3+} (д).

Таблица 2. Результаты АЭС с ИСП и состав твердой фазы

$\frac{C_{\text{РЗЭ}}}{C_{\text{РЗЭ}} + C_{\text{Ca}}}$ (теор.), %	Содержание ионов РЗЭ в растворе, мкмоль/л	$\frac{C_{\text{РЗЭ}}}{C_{\text{РЗЭ}} + C_{\text{Ca}}}$ (эксп.), %	Структурная формула
La^{3+} 5%	3.4 ± 0.1	4.7	$\text{La}_{0.47}\text{Ca}_{9.53}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.47}$
Ce^{3+} 5%	3.5 ± 0.1	4.8	$\text{Ce}_{0.48}\text{Ca}_{9.52}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2.48}$

Таблица 3. Содержание ионов в твердой фазе в синтезированных образцах ГА

$C_{P3Э} + C_{Ca}^{P3Э}$ (теор.), %	$C_{P3Э} + C_{Ca}^{P3Э}$ (эксп.), %		Ca/P $\pm 0,01$	
	La ³⁺	Ce ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺
1.0	0.9	0.9	1.62	1.61
2.0	1.8	1.9	1.59	1.59
3.0	2.8	2.9	1.57	1.57
4.0	3.6	3.8	1.56	1.56
5.0	4.7	4.8	1.55	1.54

Видно, что вводимые в процентном соотношении от кальция ионы РЗЭ почти полностью переходят в твердую фазу и замещают ионы кальция в структуре гидроксиапатита, тем самым образуя допированные твердые фазы La-ГА и Ce-ГА.

С помощью методов химического анализа определены концентрации ионов кальция, фосфат-ионов, а также содержание вводимых ионов РЗЭ (табл. 4). На основе полученных данных установлено, что соотношение Ca/P, которое является важной характеристикой для синтезированных образцов, уменьшается для замещенных РЗЭ гидроксиапатита. Полученные химическим анализом данные подтверждают, что вводимые ионы РЗЭ замещают ионы кальция в структуре ГА. Также наблюдается увеличение содержания вводимых ионов в осадке при росте их концентрации в исходном растворе при синтезе (табл. 3).

Таким образом, соотношение Ca/P в синтезируемых соединениях уменьшается по сравнению со стехиометрическим значением, равным 1.67 и характерным для гидроксиапатита. Это подтверждает процесс изоморфного замещения ионов Ca²⁺ на ионы РЗЭ в структуре гидроксиапатита. По правилу Гольдшмидта явление изоморфизма возможно при условии, если разница между взаимозамещающимися радиусами ионов не превышает 15%. Сравнив радиусы для Ca²⁺ (1.06 Å) и замещающих ионов La³⁺ (1.22 Å), Ce³⁺ (1.18 Å) взятых по Гольдшмидту, можно сделать вывод, что они удовлетворяют правилу и изоморфизм возможен [24].

Процесс резорбции биоматериалов является важной характеристикой, так как при растворении материала из структуры высвобождаются неорганические ионы, которые могут способствовать формированию неорганической составляющей костного матрикса, что в свою очередь благоприятствует формированию костной ткани. Для синтезированных образцов растворение проводилось в ацетатном буфере (pH = 5.5) и 0.01М растворе соляной кислоты (pH = 2.0).

По полученным кинетическим кривым $C(Ca^{2+}) = f(t)$ (рис. 4) установлено, что насыщение ионами кальция происходит приблизительно на 15 минуте процесса растворения.

При этом гидроксиапатит, синтезированный без добавления ионов РЗЭ, обладает большей растворимостью по сравнению с образцами, с добавками ионов РЗЭ. С введением ионов РЗЭ в кристаллическую структуру ГА происходит понижение растворимости последнего, что может быть связано с взаимным влиянием ионов Ca²⁺ и ионов РЗЭ, приводящим к увеличению параметров элементарной ячейки и понижению их способности к растворению и диссоциации. Причина может быть и в различии кристаллохимических характеристик ГА и фосфатов

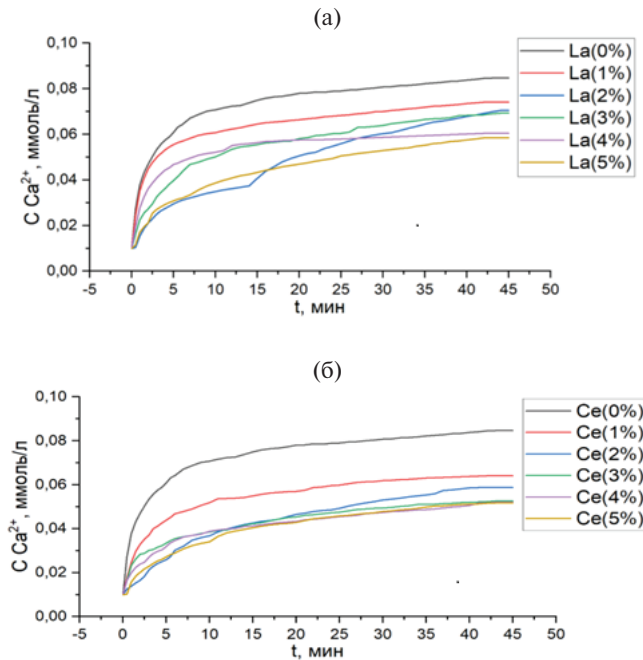


Рис. 4. Кинетические кривые растворения образцов гидроксиапатита в ацетатном буфере: с добавлением ионов La^{3+} (а); с добавлением ионов Ce^{3+} (б).

РЗЭ, которые могут образовываться на поверхности твердой фазы за счет явления адсорбции.

Исходя из этого La^{3+} , Ce^{3+} могут ингибировать и подавлять действие остеокластов и тем самым препятствовать разрушению костной ткани, сохраняя ее целостность. В соответствии с этим материал на основе ГА, дозированного ионами РЗЭ, может оказывать положительное действие при его использовании в костной инженерии.

При исследовании растворимости синтезированных образцов в соляной кислоте ($\text{pH} = 2.0$), которая моделирует активную резорбцию, наблюдаются различные зависимости. Насыщение ионами кальция раствора происходит на 10 минуте. Так, образцы гидроксиапатита, допированные ионами La^{3+} , растворяются с меньшей скоростью по сравнению с ГА без добавки РЗЭ (рис. 5(а)), а образцы ГА с добавлением 1, 2, 3% Ce^{3+} обладают большей скоростью растворения по сравнению с гидроксиапатитом без добавок. Исходя из этого, присутствие ионов Ce^{3+} в структуре ГА может способствовать резорбции материала.

Обработка кинетических данных методом подбора позволила установить порядок реакций растворения, который является нулевым, что характерно для гетерогенных реакций в растворе. На основании этого с использованием соответствующего уравнения были рассчитаны скорости реакций растворений [25] (табл. 4).

При растворении в ацетатном буфере наблюдается общая тенденция — скорость растворения чистого ГА больше, чем скорости растворения замещенных РЗЭ образцов, наибольшие скорости растворения характерны для La-ГА 1%, Y-ГА 1%, Ce-ГА 1%.

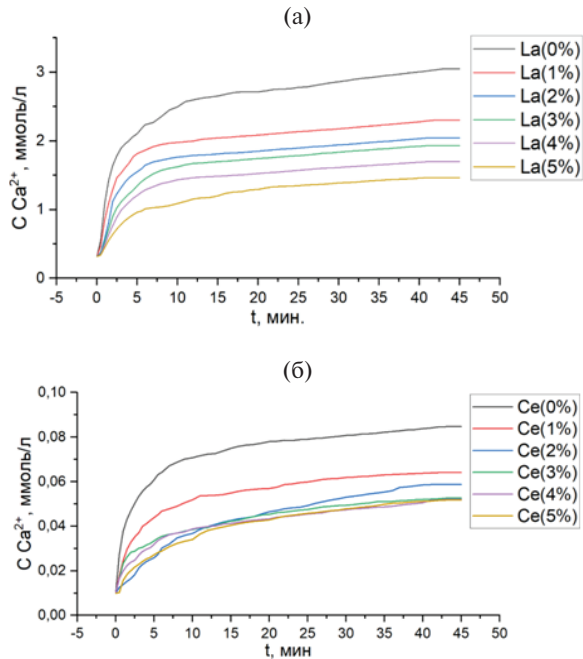


Рис. 5. Кинетические кривые растворения образцов гидроксилapatита в HCl: с добавлением ионов La^{3+} (а); с добавлением ионов Ce^{3+} (б).

Таблица 4. Скорости растворения синтезированных образцов

Добавка ионов РЗЭ, %		Растворитель	
		Ацетатный буфер	HCl
		$V \cdot 10^{-5}$ моль/(л*мин)	$V \cdot 10^{-5}$, моль/(л*мин)
La^{3+}	0	2.78	9.90
	1	2.34	7.34
	2	2.05	6.38
	3	1.94	5.94
	4	1.74	5.05
	5	1.59	4.06
Ce^{3+}	1	1.98	10.6
	2	1.57	10.3
	3	1.48	10.5
	4	1.42	6.08
	5	1.41	3.90

При растворении в среде HCl выявлено, что скорость деградации для замещенных образцов меньше, чем для ГА, синтезированного без введения дополнительных ионов. Из замещенных образцов наибольшие скорости растворения свойственны La -ГА 1% и Ce -ГА 1%. Также для процесса растворения в данном случае осуществляется зависимость: чем больше введено ионов РЗЭ в структуру гидроксилapatита, тем меньше скорость растворения.

Сравнивая значения скоростей растворения в различных растворителях видно, что процесс осуществляется с большей скоростью в HCl, что, связано с сильно-кислой средой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен синтез замещенных гидроксиапатитов (ГА) с различным содержанием ионов РЗЭ (1–5%, шаг – 1%): La^{3+} , Ce^{3+} . Методом РФА установлено образование замещенного гидроксиапатита La-ГА, Ce-ГА с различным содержанием изоморфно замещенных ионов.

Показано изменение параметров кристаллических решеток допированных ГА, что свидетельствует о замещении ионов Ca^{2+} на ионы РЗЭ в структуре гидроксиапатита.

Методом АЭС с ИСП обнаружено присутствие ионов РЗЭ в твердых фазах. В соответствии с этим предложен состав катион-замещенных гидроксиапатитов.

Методами химического анализа обнаружено, что при увеличении концентрации РЗЭ – содержащих реагентов (1–5%) в исходном растворе способствует росту содержания их в осадках, что ведет к уменьшению отношения Ca/P (1.67), и как следствие замещению ионов кальция на ионы РЗЭ в структуре ГА.

При изучении растворимости синтезированных образцов выявлено, что катион-замещенные гидроксиапатиты менее растворимы, чем недопированный ГА. Наибольшая скорость растворения наблюдается в растворе HCl (pH = 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баинов С. М., Комлев С.В.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. С. 38–45.
2. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphates (CaPO_4): occurrence and properties. Review paper // *Progres. Biomat.* 2016. V. 5. P. 9–70.
3. *Mucalo M.* Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications. // Amsterdam: Elsevier, 2015. 380 p.
4. *Doremus R.H.* Review: Bioceramics // *Journal of Material Science.* 1992. V.27. P. 285–297.
5. *Yilmaza A. Y., Yilmaza S.* Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders // *Ceramics International*, 2018. V. 44. No. 8. P. 9703–9710.
6. *Rodríguez-Lugo V., Karthik T. V. K., Mendoza-Anaya D., Rubio-Rosas E., Villasenor Ceron L. S., Reyes-Valderrama M. I. and Salinas-Rodriguez E.* Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties // *Royal society open science*, 2018. V. 5. No. 8. P. 1–12.
7. *Sophie Cox.* Comparison of techniques for the synthesis of hydroxyapatite // *Bioinspired Biomimetic and Nanobiomaterials*, 2014. V. 1. No. 1. P. 37–47.
8. *Cawthray J. F., Creagh A. L., Haynes C. A., Orvig C.* Ion exchange in hydroxyapatite with lanthanides // *Inorganic Chemistry*, 2015. V. 54. No. 4. P. 1440–1445.
9. *Guoqing Ma.* Three common preparation methods of hydroxyapatite // *Series materials Science and Engineering*, 2018. V. 688. P. 1–12.
10. *Siqi Tang, Xunchang Fei.* Refractory Calcium Phosphate-Derived Phosphorus Fertilizer Based on Hydroxyapatite Nanoparticles for Nutrient Delivery // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. No. 2. P. 1364–1376.
11. *Suphatchaya Lamkhao, Manlika Phaya, Chutima Jansakun, Nopakarn Chandet, Kriangkrai Thongkorn, Gobwute Rujjanagul, Phuwadol Bangrak and Chamnan Random.* Synthesis of

- hydroxyapatite with antibacterial properties using a microwave-assisted combustion method // Scientific reports, 2019. V. 9. No. 1. P. 1–9.
12. *Noushin Nasiri and Christian Clarke*. Nanostructured Gas Sensors for Medical and Health Applications: Low to High Dimensional Materials // National Library of Medicine, 2019. V. 9. No. 1. P. 449–457.
 13. *Suja George, Dhiraj Mehta and Virendra Kumar Saharan*. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis // Reviews in Chemical Engineering, 2020. V. 36. No. 3. P. 369–400.
 14. *Thales R. Machado, Júlio C. Sczancoskia, Héctor Beltrán-Mirb, Máximo S. Lic, Juan Andrésd, Eloisa Cordoncillob, Edson Leitea, Elson Longoa*. Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes // Ceramics International, 2018. V. 44. No. 1. P. 236–245.
 15. *Kazin, P. E., Pogosova, M. A., Trusov, L. A., Kolesnik, I. V., Magdysyuk, O. V., & Dinnebie, R. E.* Crystal structure details of La- and Bi-substituted hydroxyapatites: Evidence for LaO + and BiO + with a very short metal–oxygen bond // Journal of Solid-State Chemistry 2016 V. 237. P. 349–357.
 16. *Kulwinder Kaur, K.J. Singh, Vikas Anand, Nasarul Islam, Gaurav Bhatia, Namarta Kalia and Jatinder Singh* Lanthanide (= Ce, Pr, Nd and Tb) ions substitution at calcium sites of hydroxyl apatite nanoparticles as fluorescent bio probes: Experimental and Density Functional Theory Study, Ceramics International, 2017. V. 43. No. 13. P. 10097–10108.
 17. *Wieszczycza, K., Staszak, K., Woźniak-Budych, M. J., & Jurga, S.* Lanthanides and tissue engineering strategies for bone regeneration // Coordination Chemistry Reviews, 2019. V. 388. P. 248–267.
 18. *Aleksandra Szcześ, Lucyna Hołysz, Emil Chibowski*. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications // Advances in Colloid and Interface Science, 2017. V. 249. P. 321–330.
 19. *Mohammad Reza Maghsoodi, Larissa Ghodszad, Behnam Asgari Lajayer*. Dilemma of hydroxyapatite nanoparticles as phosphorus fertilizer: Potentials, challenges and effects on plants // Environmental Technology & Innovation, 2020. V. 9. P. 1–14.
 20. *Masahiro Okada and Tsutomu Furuzono*. Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications // Science and technology of advanced materials, 2012. V. 13. P. 1–14.
 21. *Yuguang Lv, Qi Shi, Yuling Jin, Hengxin Ren, Yushan Qin, Bo Wang, Shanshan Song*. Preparation and Luminescent Properties of the antibacterial materials of the La³⁺ Doped Sm³⁺ – Hydroxyapatite // Journal of Physics, 2018. V. 986. P. 1–5.
 22. *Gopi D., Sathishkumar S., Karthika A., & Kavitha L.* Development of Ce³⁺/Eu³⁺ dual-substituted hydroxyapatite coating on surgical grade stainless steel for improved antimicrobial and bioactive properties // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. V. 53 No. 52. P. 20145–20153.
 23. *Васильев Е.К.* Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
 24. *Егоров-Тисменко Ю. К.* Кристаллография и кристаллохимия: учебник для вузов / Под ред. В.С.Урсува. 3-е изд. М.: КДУ. 2014. 588 с
 25. *Tsyganova A.A., Golovanova O.A.* Synthesis of a composite material based on a mixture of calcium phosphates and sodium alginate // Inorganic Materials. 2019. T. 55. № 11. C. 1156–1161.

УДК 544.227:541.183

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ SiO_2 И Al_2O_3

© 2024 г. Мякин С. В.¹, Сызранцев В. В.²

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

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский просп. 24-26/49, литер А

²Грозненский государственный нефтяной технический университет
им. академика М.Д. Миллионщикова, Россия, 364024, Грозный, просп. Исаева, 100,
*e-mail: vvveliga@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.23

После доработки 17.04.24

Принята к публикации 9.07.24

Методами адсорбции кислотно-основных индикаторов и динамической рН-метрии изучены кислотно-основные свойства поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных различными способами. Проанализировано влияние используемых методов синтеза (включая жидкофазные и плазмохимические процессы, а также электровзрыв) на функциональный состав поверхности исследуемых материалов (преобладание кислотных или основных центров Льюиса или Бренстеда с различными значениями pK_a) и свойства суспензий, получаемых с использованием синтезированных нанопорошков.

Ключевые слова: наночастицы, кремнезем, оксид алюминия, кислотно-основные свойства поверхности, суспензии

DOI: 10.31857/S0132665124040072, **EDN:** QBQMXV

ВВЕДЕНИЕ

Одно из направлений нанотехнологий связано с созданием в различных производственных процессах композитных материалов, содержащих наночастицы [1, 2]. В настоящее время существуют разнообразные методы синтеза наночастиц, каждый из которых осуществляется при определенных условиях (продолжительность процесса, рН среды, механические и тепловые свойства буферных материалов и т.д.) и позволяет формировать частицы с определенной структурой и характеристиками поверхности [3, 4], включая пористость, преобладание различных кристаллографических плоскостей, атомов и функциональных групп, однородность их распределения на поверхности, вариации локального координационного числа и т.д. Вместе с тем, несмотря на то, что указанные факторы в значительной степени определяют реакционную способность наночастиц и их способность к селективному взаимодействию с различными веществами, на практике они в большинстве случаев остаются неизученными, в результате чего частицы, синтезированные разными методами и/или в различных условиях, существенно различаются по своим характеристикам и эффективности в отношении конкретных применений [5–9]. В связи с этим возникает необходимость в дополнении

к традиционно контролируемым химическому составу, размеру и концентрации наночастиц учитывать ряд дополнительных факторов, связанных с особенностями их поверхности.

Для наночастиц, характеризующихся повышенной активностью поверхности (в т.ч. за счет высокой удельной поверхности), особое значение имеют концентрация, распределение и сила поверхностных центров Льюиса или Бренстеда [10–12], которые могут значительно варьировать в зависимости от условий получения, подготовки и хранения даже при одинаковом химическом и фазовом составе [13–16]. В частности, в оксидных материалах кислотные центры Льюиса (атомы или катионы образующих оксид элементов) при одинаковой химической природе могут различаться по своим донорно-акцепторным свойствам за счет изменения координационного числа по кислороду [15, 17], а центры Бренстеда, образуемые гидроксильными группами, могут различаться по кислотно-основным свойствам в зависимости от соотношения между энергиями связей элемент-кислород и кислород-водород.

Для анализа и прогнозирования взаимодействия поверхности материалов с окружающей средой наиболее удобным и эффективным являются метод динамической рН-метрии, позволяющий анализировать и сопоставлять кислотно-основные характеристики поверхности материалов по изменению величины рН водных суспензий при погружении образцов в водную среду [12, 18, 19], и метод адсорбции гамметовских кислотно-основных индикаторов [10, 12, 18–20] позволяющий количественно определять содержание поверхностных центров с определенными значениями величины рКа [19, 20]. Для определения поверхностных активных центров используют также методы ИК спектроскопии (в частности, МНПВО) [21], однако интерпретация их результатов во многих случаях затруднена ввиду неоднозначности и недостаточной селективности. Вместе с тем сочетание перечисленных трех методов позволяет с наибольшей точностью проводить сравнительный анализ кислотно-основных свойств, функционального состава и активности поверхности материалов, а также предсказывать эффективность их использования для конкретных применений.

В данной работе проведено сопоставление результатов динамической рН-метрии, адсорбции кислотно-основных индикаторов и ИК-спектроскопии для образцов наночастиц оксидов алюминия и кремния, полученных различными методами и перспективных для применения при управлении вязкостью и упрочнением полимерных композитов [5, 9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для сравнения были выбраны наночастицы, полученные с использованием нескольких методов синтеза, имеющие практически сферическую форму и близкие значения среднего диаметра (табл. 1).

Ранее [22] выполненное исследование методом динамической рН-метрии показало значительные различия кислотно-основных свойств их поверхности. Так, для образцов SiO_2 -пир, SiO_2 -эл-п и SiO_2 -плазм наблюдался слабокислый бренстедовский характер поверхности, а для SiO_2 -лиq – выраженный бренстедовский основной. В серии образцов оксида алюминия Al_2O_3 -пир и Al_2O_3 -эл-взр обладали выраженным льюисовским кислотным характером поверхности, а Al_2O_3 -жидк и Al_2O_3 -хим – слабоосновный бренстедовский.

Таблица 1. Характеристики частиц

Вещество	Тип частиц	Метод синтеза	Средний диаметр, нм	Фаза
SiO ₂	SiO ₂ -пир	Пирогенный	22.7	Аморф.
	SiO ₂ -жидк	Жидкофазный метод	28.2	Аморф.
	SiO ₂ -эл-п	Испарение электронным пучком	24.3	Аморф.
	SiO ₂ -плазм	Плазмохимический	23.8	Аморф.
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -пир	Пирогенный	27.7	Гамма
	Al ₂ O ₃ -жидк	Жидкофазный метод	27.2	Альфа
	Al ₂ O ₃ -хим	Химическое осаждение	34.3	Альфа
	Al ₂ O ₃ -эл-взр	Электровзрыв	64.3	Альфа

Таблица 2. Индикаторы и определяемые функциональные группы

Индикаторы	Определяемые функциональные группы	pKa
Орто-нитроанилин	Основные центры Льюиса (ЛОЦ) – атомы и ионы с неподеленной электронной парой	–0.3
Мета-нитроанилин	Кислотные центры Бренстеда (БКЦ) – гидроксильные группы кислотного типа	2.5
Метиловый красный		5.0
Бромтимоловый синий	Нейтральные центры Бренстеда (БНЦ)	7.3
Тимоловый синий	Основные центры Бренстеда (БОЦ) – гидроксильные группы основного типа	8.8
Этиленгликоль	Кислотные центры Льюиса (ЛКЦ) – катионы элемента, образующего оксид	14.2

Содержание центров Льюиса и Бренстеда на поверхности исследуемых материалов измеряли методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными характеристическими значениями величины pKa (табл. 2) по методике, подробно описанной в [12, 18], посредством измерения изменений оптической плотности растворов индикаторов, селективно сорбирующихся на поверхностных центрах с соответствующими значениями pKa в результате контакта с образцами. Оптическую плотность растворов измеряли с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

При обсуждении использованы результаты анализа ИК-спектров, рассмотренных в [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

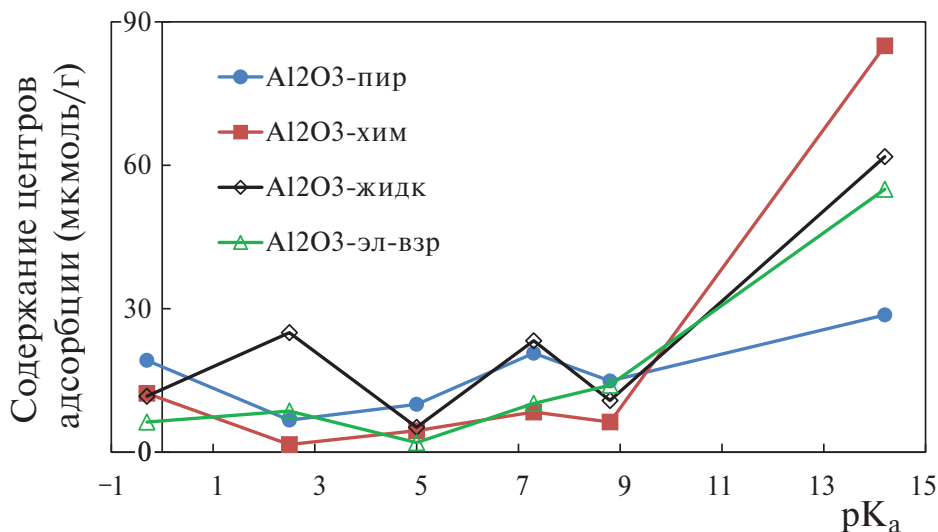
Анализ поверхности наночастиц

В дополнение к ранее выполненным измерениям кинетики рН водных суспензий [22], кислотно-основные свойства поверхности образцов оксидов алюминия и кремния исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов.

Таблица 3. Содержание центров адсорбции (мкмоль/г) на поверхности образцов

Образец	pKa центров адсорбции					
	–0.3	2.5	5.0	7.3	8.8	14.2
Al ₂ O ₃ -пир	19.2	6.7	10.0	20.7	14.9	28.7
Al ₂ O ₃ -хим	12.3	1.6	4.5	8.4	6.3	85.0 ^{1*}
Al ₂ O ₃ -жидк	11.7	25.0	5.2	23.3	10.8	61.8
Al ₂ O ₃ -эл-взр	6.3	8.6	2.0	10.2	14.0	55.0
SiO ₂ -пир	6.3	6.3	4.7	15.7	0.5	74.3
SiO ₂ -жидк	3.2	7.5	35.5	0.6	5.0	63.0
SiO ₂ -эл-п	4.6	12.1	8.7	2.3	5.8	67.2
SiO ₂ -плазм	6.5	54.8	18.8	3.3	7.9	0.24

¹ Результаты могут быть недостоверными из-за частичной растворимости данных образцов, выделяющих в водную среду ионы, резко снижающие ее прозрачность в УФ-диапазоне, в котором проводятся измерения оптической плотности для данного индикатора

Рис. 1. Распределение центров адсорбции на поверхности образцов Al₂O₃.

Используемые индикаторы, типы и содержание определяемых центров приведены в табл. 3, а распределение центров на поверхности исследуемых образцов по величине рКа — на рис. 1, 2.

Для образца Al₂O₃-пир, у которого наблюдается наиболее резкое снижение рН водной суспензии, содержание как бренстедовских (БКЦ), так и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) относительно невелико, а содержание бренстедовских основных центров (БОЦ) максимально, а среда после установления равновесия является близкой к нейтральной, о чем свидетельствует соответствующая (сине-зеленая) окраска индикатора бромтимолового синего. Это позволяет предположить, что наблюдаемое в первые секунды быстрое снижение рН [22]

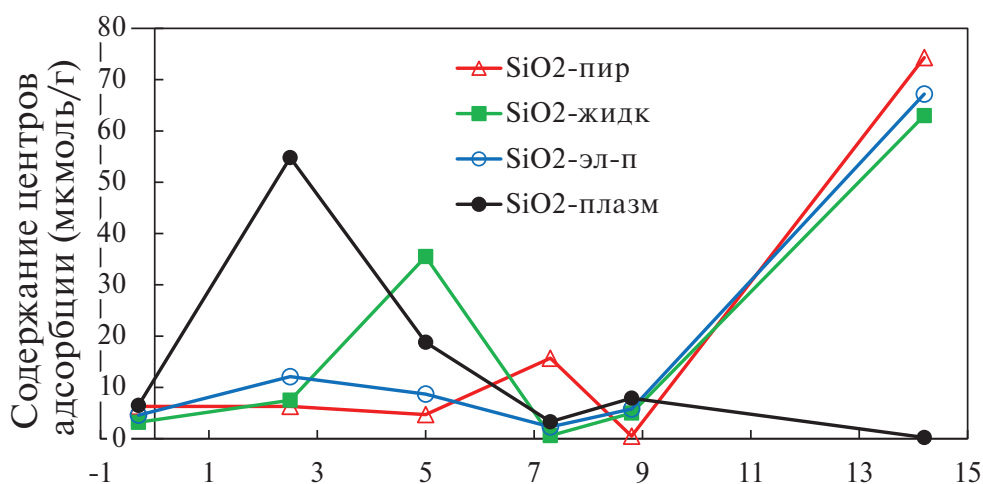


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхности образцов SiO₂.

обусловлено выделением в водную среду ионов алюминия (что подтверждается резким снижением прозрачности водной среды в УФ-области около 200 нм), подвергающихся гидролизу по механизму



с выделением протонов, а последующий плавный рост pH обусловлен медленной диссоциацией БОЦ с выделением ОН-групп.

Для образцов Al₂O₃-жидк и Al₂O₃-хим, согласно кинетике изменения pH [22] и окраске индикатора бромтимолового синего имеющих слабоосновную реакцию, характерно одинаковое содержание Льюисовских основных центров (ЛОЦ) с $\text{pK}_a - 0.3$, а содержание нейтральных и основных Бренстедовских центров близко (для Al₂O₃-жидк) или превышает (для Al₂O₃-хим) содержание БКЦ. Для образца Al₂O₃-эл-взр наблюдается выраженное преобладание ЛКЦ, что обуславливает наблюдаемую кислую реакцию. Вместе с тем для данного образца, так же, как и для Al₂O₃-пир, наблюдается существенное снижение прозрачности водной суспензии в УФ-области, что указывает на частичное растворение с выделением ионов алюминия.

Среди исследуемых образцов диоксида кремния следует отметить образец SiO₂-плазм, характеризующийся явным преобладанием БКЦ с $\text{pK}_a 2.5$, что соответствует наблюдаемому слабокислому характеру поверхности с плавным снижением pH. У образца SiO₂-пир наблюдается повышенное содержание нейтральных центров Бренстеда, что соответствует близкому к нейтральному характеру поверхности по данным кинетики изменения pH [22]. На поверхности образца SiO₂-эл-п наблюдается преобладание кислотных центров обоих типов (БКЦ и ЛКЦ), что обуславливает наблюдаемое снижение pH [22].

Вместе с тем содержание центров адсорбции на поверхности образца SiO₂-жидк, также характеризующегося преобладанием БКЦ и ЛКЦ, не соответствует основному характеру поверхности, наблюдаемому по кинетике pH [22] и окраске

Таблица 4. Характеристики частиц

Материал	Тип наночастиц	Рост вязкости вызванный наночастицами в ЭД-20 [5]	Концентрация частиц, соответствующая максимуму модуля Юнга, % [9]	Время залечивания отпечатка, с [9]
SiO ₂	SiO ₂ -пир	2.3	0.5	30
	SiO ₂ -жидк	1.2	1.5	300
	SiO ₂ -эл-п	1.4	1.2	90
	SiO ₂ -плазм	1.8	1.0	30
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -пир	1.4	0.5	30
	Al ₂ O ₃ -жидк	1.02	1.7	300
	Al ₂ O ₃ -хим	1.22	1.0	80–90
	Al ₂ O ₃ -эл-взр	1.1	1.5	45

бромтимолового синего. Это может быть обусловлено присутствием на поверхности данного образца других типов БОЦ со значениями pK_a , отличающимися от исследуемых (например, $pK_a > 9$).

При сопоставлении полученных результатов с данными работ по ИК спектроскопии [21, 23] можно выделить отличия ЛКЦ ($pK_a = 14.2$) для образцов Al₂O₃-хим и Al₂O₃-пир, которые здесь оказываются значительно слабее, что может быть связано с низкой прозрачностью образцов в УФ-диапазоне, в котором проводятся измерения оптической плотности для данного индикатора.

Из анализа данных ИК спектроскопии [21] по образцам SiO₂ можно предположить, что сила воздействия на среду будет ослабевать в следующем порядке: 1 – SiO₂-пир (сдвиг частоты валентных колебаний 83 см^{-1} + ЛКЦ (2200 см^{-1})), 2 – SiO₂-плазм (сдвига частоты валентных ОН колебаний 87 см^{-1}), SiO₂-эл-п (сдвиг частоты валентных колебаний 83 см^{-1}), SiO₂-жидк (сдвиг частоты валентных колебаний 79 см^{-1} + БКЦ (2170 см^{-1})). Для Al₂O₃, ожидается следующий порядок: Al₂O₃-пир, Al₂O₃-хим, Al₂O₃-жидк, Al₂O₃-эл-взр.

Анализ взаимодействия наночастиц и среды

В табл. 4 представлены результаты исследования взаимодействия рассмотренного здесь набора наночастиц со смолой ЭД-20, проведенные в работе [5] (вязкость наножидкостей) и в работе [9] (уменьшение остаточной деформации после микровдавливаний).

Сопоставление полученных результатов показывает, что наибольшая вязкость суспензий в ЭД-20 в сочетании с минимальной концентрацией частиц, соответствующая максимуму модуля Юнга, и наименьшим временем залечивания отпечатка, наблюдаются при использовании наночастиц, полученных пирогенным методом, а противоположные результаты (наименьшая вязкость, наибольшая концентрация частиц, соответствующая максимуму модуля Юнга и наибольшее время залечивания) – в случае материалов, синтезированных жидкофазным методом. Указанные различия могут быть обусловлены особенностями функционального состава поверхности применяемых материалов. В частности, преобладание БОЦ на поверхности частиц, получаемых жидкофазным методом, может способствовать их агрегированию за счет межчастичных взаимодействий с участием

гидроксильных групп, что приводит к уменьшению их реальной концентрации и снижению однородности распределения. Напротив, в случае применения наночастиц, получаемых пирогенным методом и обладающих преимущественно де-гидроксилированной поверхностью, влияние данного фактора нивелируется, что обеспечивает значительное улучшение целевых характеристик.

Таким образом, анализ кислотно-основных характеристик и функционального состава поверхности наночастиц позволяет прогнозировать эффективность их использования, что перспективно для усовершенствования и оптимизации процессов получения наноматериалов для различных применений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной серии исследований продемонстрирована возможность управления функциональным составом и кислотно-основными свойствами поверхности наночастиц оксидных материалов за счет варьирования методов их синтеза. Показано, что преобладание на поверхности диоксида кремния и оксида алюминия определенных типов центров, в частности кислот и оснований Бренстеда и Льюиса с определенными значениями величины pK_a , достигаемое при различных способах получения наночастиц, оказывает значительное влияние на целевые характеристики получаемых с их применением суспензий. В целом рассматриваемый подход, основанный на анализе и модифицировании функционального состава поверхности мелкодисперсных компонентов, перспективен для прогнозирования и регулирования свойств широкого ряда материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bailey E.J., Winey K.I.* Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review. *Progress in Polymer Science*. 2020. V. 105 № 7. P. 101242. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101242
2. *New materials: preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology*. New York: Nova Science Publishers Inc. 2020. 247 p.
3. *Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J., Singh V., Sowwan M.* Nanoparticle design by gas-phase synthesis. *Advances in Physics:X*, 2016. V. 2. P. 1–20. DOI:10.1080/23746149.2016.1142829
4. *Kaabipour S., Hemmati, S.* A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. № 12. pp. 102–136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.9>
5. *Syzrantsev V.V., Arymbaeva A.T., Zavjalov A.P., Zobov K.V.* The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer. *Materials Physics and Mechanics*. 2022. V. 48. № 3. P. 386–396. DOI: 10.18149/MPM.4832022_9
6. *Venerus D.C., Buongiorno J., Christianson R. et al.* Viscosity measurements on colloidal dispersions (nanofluids) for heat transfer applications. *Applied Rheology* 2010. V.20. № 4. C. 44582.
7. *Minakov A., Rudyak V., Pryazhnikov M.* Systematic Experimental Study of the Viscosity of Nanofluids. *Heat Transfer Engineering*. 2021. V. 42. № 12. P. 1024–1040.

8. *Lysenko, V.I., Emelkin, V.A., Anisimov, A.G., Mali V.I.* Microhardness of ceramics produced from different alumina nanopowders by different techniques. *Inorganic Materials*. 2014. T. 50. № 5. С. 537–540.
9. *Syzrantsev V.V.* Variation of properties of composite with nanoparticles of different origins // *Tsvetnye Metally* 2023. Issue 8. P. 34–38.
10. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Мир. 1973. 156 с.
11. *Chukin G.D., Smirnov B.V., Malevich V.I.* Formation of the structure of an amorphous aluminosilicate catalyst and its Lewis acid sites. *Kinetics and Catalysis* 1988. V. 29. № 3. P. 609–615.
12. *Сычев М.М., Минакова Т.С.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2022. 288 с.
13. *Khavryuchenko V.D., Sheka E.F.* Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. *Aerogel. J. Structural Chem.* 1994. V. 35. № 3. P. 305–308. <https://doi.org/10.1007/BF02578281>
14. *Sheka E.F., Khavryuchenko V.D., Markichev I.V.* Technological polymorphism of disperse amorphous silicas: inelastic neutron scattering and computer modelling. *Rus. Chem. Rev.* 1995. V. 64. № 5. P. 389–414. <https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000156>
15. *Svitkova B., Zavisova V., Nemethova V. et al.* Differences in surface chemistry of iron oxide nanoparticles result in different routes of internalization. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. № 12. P. 270–281.
16. *Vollath D., Fischer F.D., Holec D.* Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein J Nanotechnol.* 2018. № 9. P. 2265–2276. doi:10.3762/bjnano.9.211
17. *Morterra, G., Bolis, C., Magnacca, V.* IR Spectroscopic and Microcalorimetric Characterization of Lewis Acid Sites on (Transition Phase) Al_2O_3 Using Adsorbed CO. *Langmuir*. 1994, V. 10. № 6. P. 1812–1824. <https://doi.org/10.1021/la00018a033>.
18. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. Изд. «Лань», 2017, 284 с.
19. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управления свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.
20. *Finlanson M.F., Shah B.A.* The influence of surface acidity and basicity on adhesion of poly (ethelene-coacrylic acid) to aluminum. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2012. V. 4. № 1. P. 431–439.
21. *Syzrantsev V.V.* Analysis of variation in the properties of the surface of SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles obtained by different methods. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy (Condensed Matter and Interphases)*, 2022, 24(3): 369–378.
22. *Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A.* Comparative study of surface acid-base properties of SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles prepared by different methods. *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. № 6. P. 636–641. DOI: 10.1134/S1087659622800082
23. *Bardakhanov, S.P., Vasiljeva, I.V., Kuksanov, N.K., Mjakin, S.V.* Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation at ambient pressure. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2010. № 241695. P. 5. doi: 10.1155/2010/241695.

УДК 544.623

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ГОЛЛАНДИТА, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ
CS₂O–Al₂O₃–TiO₂ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ**

© 2024 г. Синельщикова О. Ю.*, Беспрозванных Н. В.**, Ершов Д. С.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034 Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2***e-mail: sinelshikova@mail.ru****e-mail: besprozvannykh.nv@gmail.com*

Поступила в редакцию 4.04.24

После доработки 8.07.24

Принята к публикации 9.07.24

В статье представлены результаты исследования концентрационных границ существования голландитовой фазы в системе Cs₂O–Al₂O₃–TiO₂. Методом сжигания цитратно-нитратных композиций был получен ряд образцов с различным соотношением цезия, алюминия и титана. С помощью рентгенофазового анализа, а также электронной сканирующей микроскопии изучены фазовый состав и микроструктура полученных материалов. При исследовании электрических свойств было установлено, что наибольшей удельной электропроводностью обладал образец Cs_{1.16}Al_{1.84}Ti_{6.33}O₁₆ ($\sigma = 5.45 \times 10^{-5}$ См/см при $t = 750$ °С).

Ключевые слова: метод сжигания, голландиты, электрическая проводимость**DOI:** 10.31857/S0132665124040082, **EDN:** QBNDNRN**ВВЕДЕНИЕ**

Керамика на основе титанатных голландитовых фаз за счет большой вариативности состава имеет хорошие перспективы использования в качестве электродных материалов топливных элементов [1], аккумуляторных батарей [2], основы для создания катализаторов [3, 4] и матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов [5, 6]. Основная формула голландита — A₂B₈O₁₆, где А может быть одновалентным или двухвалентным (чаще это калий или барий), а В может быть двух-, трех-, четырех- или пятивалентным в зависимости от выбранного состава. В большинстве опубликованных работ, где рассматривают данные объекты в качестве матриц для иммобилизации ядерных отходов, голландиты содержат барий (Ba) и цезий (Cs) в А-позиции и титан (Ti), частично замещенный для поддержания зарядовой нейтральности в системе, двух- или трехвалентными катионами в В-позиции [7–10]. Кроме того, включение Cs оказало стабилизирующее влияние на радиационную устойчивость и поведение голландита общей формулы Ba_xCs_yZn_{x+y/2}Ti_{8-x-y/2}O₁₆ при выщелачивании [11]. Отсюда следует, что есть определенные перспективы для разработки голландитовой керамики с более высоким содержанием Cs, используя радиационную и выщелачивающую стабильность, которая зависит от состава.

Известно, что, в основном, влияние на концентрационные пределы образования голландитовых фаз оказывает природа катионов, заселяющих октаэдрические позиции в их структуре, в особенности, если они близки по величинам электроотрицательности и ионных радиусов. Однако, увеличение размеров катионов, находящихся в туннельных позициях, ведет к уменьшению концентрационных областей кристаллизации [12]. Поэтому важно при синтезе голландитов рассчитывать состав, балансируя от максимально возможного количества токонесущих ионов (K, Ba, Rb, Cs), заселяющих А-позиции, до таких (меньших) значений, при которых еще возможно попасть в пределы кристаллизации.

В дополнение к вышеуказанным широко известным применениям, некоторые голландиты с большими туннелями, после ионного обмена, могут вмещать большое количество ионов натрия и способствовать диффузии Na^+ в натрий-ионных батареях [13–15]. Следует отметить, что все потенциальные области применения непосредственно определяются структурными и электротранспортными свойствами (особенно ионной и электронной проводимостью). Например, в работе [16] при изучении голландита состава $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ было показано, что проводимость ионов калия увеличивается при температуре ниже 800°C , а в электронной проводимости наблюдались два максимума при 400 и 800°C . Эти интересные свойства переноса электричества авторы связали с присутствием Ti^{3+} и структурным преобразованием из $\text{K}_{1.36}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ в смесь $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и TiO_2 . Также, был сделан вывод, что повышение температуры может ускорить ионную проводимость K^+ и вызвать большую и быструю поляризацию. Важно отметить, что замещение некоторых позиций Ti^{4+} двух- или трехвалентными переходными металлами (M^{n+}), приводящее к образованию твердых растворов, подобных голландиту ($\text{K}_x(\text{M}_y\text{Ti}_{8-y})\text{O}_{16}$), способствует повышению поляризационной способности и диэлектрической проницаемости [17, 18]. Так, в статье [19] при исследовании керамики на основе голландита $\text{K}_{1.53}(\text{Cu}_{0.76}\text{Ti}_{7.24})\text{O}_{16}$ было высказано предположение, что неконгруэнтное плавление некоторой части твердого раствора, происходящее при $T = 1025\text{--}1075^\circ\text{C}$, способствует образованию плотного керамического тела, характеризующегося хорошо развитыми диэлектрическими границами зерен, состоящими из CuO . Данное структурное преобразование, сопровождающееся увеличением границы зерен, может объяснить повышенную диэлектрическую проницаемость, связанную с поляризацией Максвелла—Вагнера, а также большие диэлектрические потери. Таким образом, полученные материалы, как считают авторы, полезны при изготовлении различных элементов электронных устройств именно благодаря наличию колоссальной диэлектрической проницаемости и специфической частотной зависимости электрических свойств.

Исходя из вышеперечисленного, изучение влияния состава голландитов, на электропроводность является актуальной задачей, позволяющей выявить соединения наиболее перспективные для практического применения в качестве твердых электролитов.

В настоящей работе представлены результаты исследования электропроводности фаз со структурой голландита, полученных с использованием метода сжигания цитратно-нитратных композиций в системе $\text{Cs}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{TiO}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовались TiCl_4 , H_2O_2 , HNO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а также Cs_2CO_3 . Для синтеза выбранным методом предварительно

Таблица 1. Состав образцов по шихте и согласно ЭДС, условное обозначение

Расчетный состав образцов по шихте	Химический состав образцов по ЭДС	Условное обозначение
$\text{Cs}_{1.4}\text{Al}_{1.4}\text{Ti}_{6.6}\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.03}\text{Al}_{1.19}\text{Ti}_{6.85}\text{O}_{16}$	CA1.4
$\text{Cs}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.09}\text{Al}_{1.53}\text{Ti}_{6.58}\text{O}_{16}$	CA1.6
$\text{Cs}_{1.8}\text{Al}_{1.8}\text{Ti}_{6.2}\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.16}\text{Al}_{1.84}\text{Ti}_{6.33}\text{O}_{16}$	CA1.8
$\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	$\text{Cs}_{1.33}\text{Al}_{2.01}\text{Ti}_{6.16}\text{O}_{16}$	CA2

реакцией Cs_2CO_3 с разбавленной HNO_3 получали водный раствор нитрата цезия, а Ti-содержащий раствор синтезировали, аналогично методике, изложенной в [4]. Исходные компоненты смешивали, согласно выбранной расчетной стехиометрии. Количество лимонной кислоты соответствовало соотношению: $1 \text{ Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16} : 4.5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. После смешения всех компонентов введением раствора NH_4OH pH доводили до 6.5, затем смесь выпаривали при 80°C до состояния ксерогеля. Термообработка проводилась в две стадии и включала: сжигание при 650°C , и после прессования под давлением около 100 МПа — обжиг при 1050°C в течение 34 ч для получения керамики. Всего было синтезировано 4 образца (см. табл. 1).

Фазовый состав полученных образцов на различных стадиях синтеза контролировали методом порошковой рентгенографии (РФА), используя дифрактометр ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ излучение. Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SM-32 (Мелитэк) с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром — Oxford Instruments. Изображения были получены в режиме отраженных электронов с различным увеличением. Источник электронов — термоэмиссионный вольфрамовый катод. Для снижения поляризации на поверхность образцов был напылен углерод. Химический состав керамических элементов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) отдельных точек и участков.

Электропроводность образцов определяли двухконтактным методом в универсальной ячейке переменного тока с помощью RLC-метра PM6306. Измерения проводились на воздухе. Образцы для измерения электрических характеристик имели форму правильного цилиндра, без трещин, сколов, расслоений и т.п. На торцевые поверхности этих таблеток наносились металлические контакты путем вжигания платиносодержащей проводниковой пасты (производства ООО «ЭЛ-МА-ПАСТЫ») при температуре 1050°C в течение 2 ч. Мнимую и действительную часть комплексного сопротивления (Z'' , Z'), полную электропроводность σ определяли с помощью измерителя импеданса (Z-2000, ООО «Элинс») по двухэлектродной схеме в диапазоне частот от 1 Гц до 2 МГц с амплитудой измерительного сигнала 125 мВ в диапазоне температур $50\text{--}1050^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа полученный пористый керамический материал представлял собой тетрагональную голландитовую фазу (I4/m). Однако

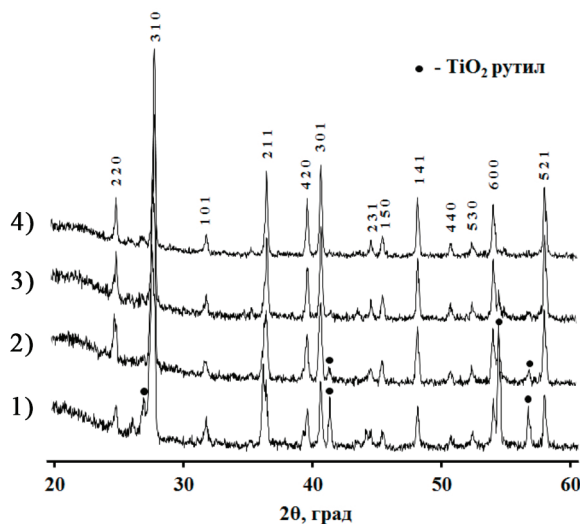


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов: 1) CA1.4; 2) CA1.6; 3) CA1.8; 4) CA2.

Примечание: hkl указаны в соответствии с данными для $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ICDD 01-082-3100 [20], реф-лексы • - TiO_2 – ICDD 01-084-1284 [21].

при меньших содержаниях цезия и алюминия, в образцах CA1.4 и CA1.6, наблюдалась примесь TiO_2 в модификации рутил (рис. 1).

По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), зерна примеси TiO_2 в CA1.4 и CA1.6 данным методом определить не удалось. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии, полученные на шлифе образца CA1.4 с различным увеличением, а также его картирование по результатам энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭРФА).

Согласно результатам СЭМ керамика представляет собой пористый материал с размером зерен примерно 0.7–1.5 мкм.

По результатам ЭДС содержание цезия во всех образцах меньше номинального по шихте (табл. 1). Вероятно, это связано с преимущественным формированием голландитов определенного, наиболее устойчивого состава, которое может сопровождаться испарением избытка Cs при длительном обжиге.

Температурные зависимости электропроводности представлены на рис. 3. Наибольшая общая проводимость наблюдается у голландита CA1.8, тогда как для других образцов эти значения ниже. Данный факт, возможно, объясняется наименьшим заселением туннельных позиций [22], а также отсутствием примеси рутила.

По температурным зависимостям проводимости для каждого из составов в диапазоне от 700 до 1000 °С была рассчитана энергия активации электропроводности E_a , которая вместе со значениями удельной проводимости при температуре 750 °С приведена в табл. 2.

Спектр импеданса для образца CA1.8 при температуре 750 °С приведен на рис. 4. Моделирование указанного спектра и построение эквивалентной схемы было произведено с использованием программного обеспечения Zview4, что позволило определить параметры цепи, представленные в табл. 3.

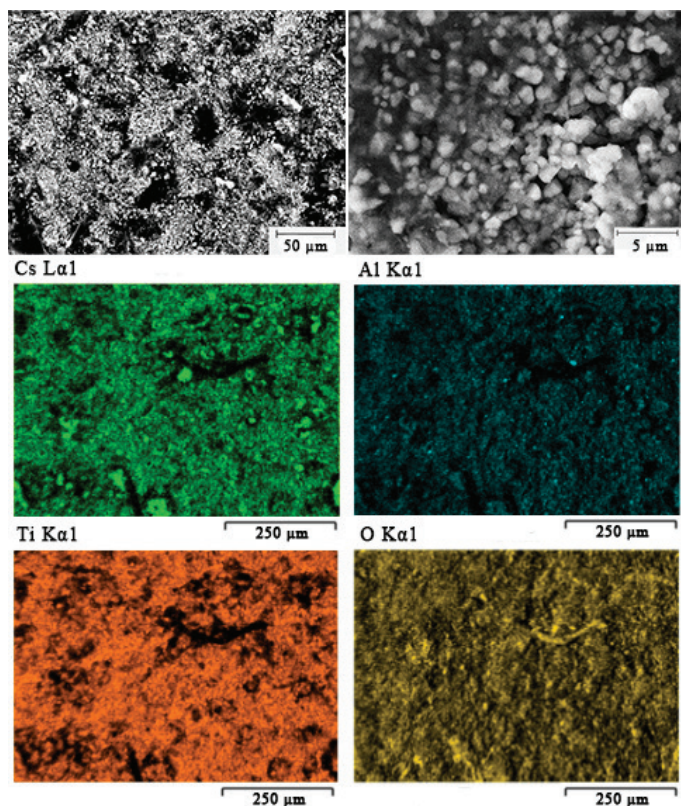


Рис. 2. Микрофотографии образца CA1.4 при различном увеличении (черно-белые изображения) и его картирование согласно ЭРФА (цветные изображения).

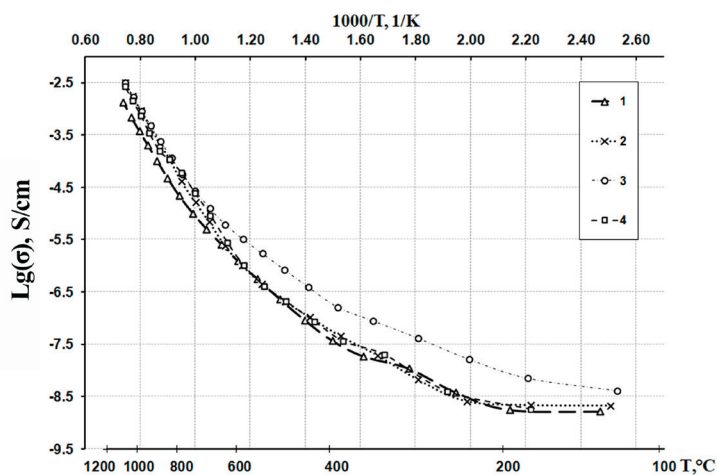


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности образцов: 1) CA1.4; 2) CA1.6; 3) CA1.8; 4) CA2.

Таблица 2. Энергия активации проводимости исследуемых образцов и значения их удельной проводимости σ при 750 °С

Условное обозначение	Энергия активации проводимости полученных образцов, эВ	Значение удельной проводимости образцов σ при 750 °С, См/см
CA1.4	1.623	2.19×10^{-5}
CA1.6	1.770	4.09×10^{-5}
CA1.8	1.582	5.45×10^{-5}
CA2	1.545	4.95×10^{-5}

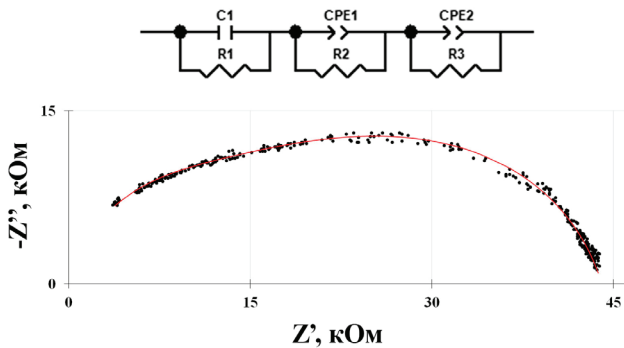


Рис. 4. Годограф импеданса и эквивалентная схема для образца CA1.8 при температуре 750 °С. Точками приведены экспериментальные значения, линией показаны результаты моделирования по построенной эквивалентной схеме.

Таблица 3. Параметры эквивалентной цепи для образца CA1.8 при температуре 750 °С

Условное обозначение	C_1, Φ	$R_1, \text{Ом}$	CPE_1, Φ		$R_2, \text{Ом}$	CPE_2, Φ		$R_3, \text{Ом}$
			T	n		T	n	
CA1.8	2.276E^{-11}	4716	7.283E^{-11}	0.95	8699	9.82E^{-10}	0.8	30813

Как видно из приведенных данных, график можно описать тремя полуокружностями, первая из которых может быть продолжена в сторону начала координат. Согласно значениям емкости первые два контура (R_1/C_1 и R_2/CPE_1) можно отнести к объемному сопротивлению зерен образца, а два значения емкости может свидетельствовать о наличии дисперсии зерен по составу, как это ранее наблюдалось в калий-титанатных голландитах [23]. Третий контур (R_3/CPE_2), наибольшего радиуса – согласно величине емкостной составляющей отвечает сопротивлению границ зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования показано формирование голландитовой фазы в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ при синтезе методом сжигания, исходя из состава: $\text{Cs}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ при x от 1.8 до 2.0. При этом химический анализ полученной керамики указывает на существенное снижение концентрации цезия за счет испарения

в процессе обжига. Однофазный образец голландита с наименьшим содержанием Cs проявил максимальную общую электропроводность.

Определяющим фактором, влияющим на электропроводность в изученной керамике, согласно анализу спектров импеданса является сопротивление границ зерен. Это связано с образованием пористой микроструктуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao C., Singh K., Hay Kan W., Avdeev M. and Thangadurai V. Electrical properties of hollandite-type $\text{Ba}_{1.33}\text{Ga}_{2.67}\text{Ti}_{5.33}\text{O}_{16}$, $\text{K}_{1.33}\text{Ga}_{1.33}\text{Ti}_{6.67}\text{O}_{16}$, and $\text{K}_{1.54}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{7.23}\text{O}_{16}$ // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 4782–4791. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03152
2. Kijima N., Sakao M., Manabe T. and Akimoto J. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of niobium-substituted hollandite-type titanium dioxides, $\text{K}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_2$, with different potassium content in the tunnel space // *Solid State Ion.* 2021. V. 369. 115727. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115727
3. Khan M.N., Han L., Wang P., He J., Yang B., Yan T., Shi L. and Zhang D. SO_2 -tolerant NO_x reduction over ceria-based catalysts: Shielding effects of hollandite Mn-Ti oxides // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 397. 125535. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125535
4. Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Альмяшев В.И., Смирнова А.М., Коптелова Л.А. и Петров С.А. Методика золь-гель синтеза и выщелачивания калиевых голландитов // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. С. 185–189. [Besprozvannykh N.V., Sinel'nikova O.Y., Kuchaeva S.K., Ugolkov V.L., Al'myashev V.I., Smirnova A.M., Koptelova, L.A. and Petrov, S.A., Sol-gel synthesis and leaching of potassium hollandites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. P. 192–196. DOI: 10.1134/S1070427215020020]
5. Fang Z., Xu X., Yang X., Xie H., Zhao X., Wang B., Zhao D. and Yang Y. Structural stability and aqueous durability of Cs incorporation into $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ hollandite. // *J. Nucl. Mater.* 2022. V. 565. 153716. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.153716
6. Bailey D.J., Stennett M.C., Mason A.R. and Hyatt N.C. Synthesis and characterisation of the hollandite solid solution $\text{Ba}_{1.2-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_{2.4-x}\text{Ti}_{5.6+x}\text{O}_{16}$ for partitioning and conditioning of radio-caesium // *J. Nucl. Mater.* 2018. V. 503. P. 164–170. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.03.005
7. Aubin-Chevaldonnet V., Caurant D., Dannoux A., Gourier D., Charpentier T., Mazerolles L., et al. Preparation and characterization of $(\text{Ba,Cs})(\text{M,Ti})_8\text{O}_{16}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 366. P. 137–160. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.12.051
8. Carter M.L., Withers R.L. A universally applicable composite modulated structure approach to ordered $\text{Ba}_x\text{M}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ hollandite-type solid solutions // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 1903–1914. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.03.040
9. Tang M., Tumurugoti P., Clark B., Sundaram S.K., Amoroso J., Marra J., et al. Heavy ion irradiations on synthetic hollandite-type materials: $\text{Ba}_{1.0}\text{Cs}_{0.3}\text{A}_{2.3}\text{Ti}_{5.7}\text{O}_{16}$ ($\text{A} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$) // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 239. P. 58–63. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.04.014

10. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste // Prog. Nucl. Energy. 1995. V. 29. P. 63–127. DOI: 10.1016/0149-1970(94)00016-Y
11. Grote R., Hong T., Shuller-Nickles L., Amoroso J., Tang M., Brinkman K.S. Radiation tolerant ceramics for nuclear waste immobilization: Structure and stability of cesium containing hollandite of the form $(\text{Ba,Cs})_{1.33}(\text{Zn,Ti})_8\text{O}_{16}$ and $(\text{Ba,Cs})_{1.33}(\text{Ga,Ti})_8\text{O}_{16}$ // J. Nucl. Mater. 2019. V. 518. P. 166–176. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.03.005
12. Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Сазеев И.Ю., Филатов С.К. Некоторые кристаллохимические особенности фаз со структурой голландита, кристаллизующихся в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}(\text{M}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2$ ($\text{M} - \text{Mg, Zn, Ga}$); $\text{M}^1_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ($\text{M}^1 - \text{Li, K, Rb, Cs}$) // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 963–966.
13. Vasileiadis A. and Wagemaker M. Thermodynamics and kinetics of Na-ion insertion into hollandite- TiO_2 and O_3 -layered NaTiO_2 : an unexpected link between two promising anode materials for Na-ion batteries // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 1076–1088. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03928
14. Zhang Q., Wei Y., Yang H., Su D., Ma Y., Li H., Zhai T. Tunnel-structured K_xTiO_2 nanorods by in situ carbothermal reduction as a long cycle and high rate anode for sodiumion batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 7009–7016. DOI: 10.1021/acsami.6b13869
15. Ding J., Hu W., Paek E., Mitlin D. Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 6457–6498. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00116
16. Feng T., Li L., Lv Z., Li B., Zhang Y., Li G. Temperature-dependent electrical transport behavior and structural evolution in hollandite-type titanium-based oxide // J. Amer. Chem. Soc. 2019. V. 102. P. 6381–7030. DOI: 10.1111/jace.16520
17. Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Fedorov F.S., Sevryugin A.V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 587–592. DOI: 10.1134/S0020168516060042
18. Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A., Burmistrov I.N., Kovnev A.V., Gorokhovskiy A.V. Dielectric properties of the polymer–matrix composites based on the system of Co-modified potassium titanate–polytetrafluoroethylene // J. Compos. Mater. 2018. V. 52. P. 135–144. DOI: 10.1177/0021998317703692
19. Gorshkov N., Vikulova M., Gorbunov M., Mikhailova D., Burmistrov I., Kiselev N., Artyukhov D., Gorokhovskiy A. Synthesis of the hollandite-like copper doped potassium titanate high-k ceramics // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 5721–5729. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.158
20. Knyazev A.V., Maczka M., Ladenkov I.V., Bulanov E.N., Ptak M. Crystal structure, spectroscopy, and thermal expansion of compounds in $\text{M}^1_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system // J. Solid State Chem. 2012. V. 196. P. 110–118. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.043
21. Burdett J.K., Hughbanks T., Miller G.J., Richardson J.W.jr., Smith J.V. Structural-electronic relationships in inorganic solids: Powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3639–3646. DOI: 10.1021/ja00246a021
22. Takahashi T., Kuwabara K. Ionic conductivities of hollandites // Electrochim. Acta. 1978. V. 23. P. 375–379. DOI: 10.1016/0013-4686(78)80077-2
23. Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu., Morozov N.A., Kuchaeva S.K., Galankina O.L. Combustion synthesis and electrophysical properties of hollandites of the system $\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{TiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Mg, Ni, Cu}$) // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 24283–24289. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.048

УДК 529.213

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ AS-SE-SBBR₃

© 2024 г. Самигуллин М. Э.*, Белых А. В.**, Михайлов М. Д.* **, Семенча А. В.*, Тверьянович А. С.***

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
e-mail: samigullin18@yandex.ru

**АО «НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Россия, Санкт-Петербург, Бабушкина ул., 36, к.1

***Санкт-Петербургский государственный университет, 190034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9

Поступила в редакцию 11.07.23

После доработки 30.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Исследовано стеклообразование в системе As-Se-SbBr₃. Стекла синтезированы плавлением шихты из As, Se и SbBr₃ при температуре 700 °С. Измерены плотность стекол и оптическое поглощение в ИК-области спектра. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) определены значения температур стеклования и кристаллизации. Структура стекол исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Высказано предположение, что бромид сурьмы входит в состав стекла в виде изолированных молекул, не обмениваясь бромом с селенидом мышьяка. Исследованные стекла перспективны для производства легкоплавких ИК-клеев, линз и окон для различных приборов ИК-оптоэлектроники методом прецизионного прессования.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, мышьяк, селен, бромид сурьмы, структура, синтез, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665124040099, **EDN:** QBMFXI

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла применяются для изготовления линз и окон в оптико-электронных системах тепловизионных приборов различного назначения [1, 2]. Главные достоинства халькогенидных стекол как материалов для инфракрасной оптики - высокая прозрачность и потенциально низкие оптические потери в ИК-области от 0.7 до 17 мкм, низкая энергия фононов, низкая склонность к кристаллизации стекол некоторых составов, высокое значение нелинейного показателя преломления, химическая стабильность. Объективы с линзами из халькогенидных стекол дают изображение по качеству, не уступающему объективам с асферическими линзами из германия и селенида цинка [3].

Интерес к получению новых и расширению использования известных составов халькогенидных стекол связан с использованием галогенов с целью понижения температуры синтеза стекла и его температуры стеклования. В ряде работ отмечено, что повышение стойкости к кристаллизации аморфных (стеклообразных)

халькогенов и халькогенидных стекол можно достичь введением в состав этих материалов галогенов (бром, йод), а также ряда галогенидов s и p-металлов, что в конечном итоге позволяет получить низкие температуры перехода в жидкое состояние при прессовании оптических элементов [4–6].

Известные способы получения галогенсодержащих халькогенидных стекол при введении в их состав простых веществ — галогенов, особенно брома и хлора, трудоемки и взрывоопасны, что осложняет получение стекол с заданными составом и свойствами [7]. Эта проблема отчасти решается введением в состав стекла галогенов в виде их соединений, преимущественно галогенидов металлов [8, 9].

Цель данной работы заключается в исследовании стеклообразования в системе As-Se-SbBr₃ и исследовании свойств полученных стекол. Введение брома в виде слаболетучего соединения с сурьмой существенно упрощало процедуру загрузки шихты и синтеза стекла. Исследованные стекла можно рассматривать как прототип более сложных стекол для применения в мультиспектральных оптико-электронных системах.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза стекол систем As₂Se₃-SbBr₃ и AsSe₄-SbBr₃ использовали мышьяк производства компании АДВ-Инжиниринг чистотой 99.999 %. Селен марки 17-4 для синтеза стекол был получен от компании НПК ЛЕНПРОМХИМ. Высоко-чистый ультрасухой бромид сурьмы чистотой 99.999 % поставлен компанией ЛАНХИТ.

Навески селена и мышьяка помещали в кварцевую ампулу вакуумировали и прогревали в вакууме при 200 °С в течение 30 мин. После этого в ампулу добавляли бромид сурьмы и дополнительно вакуумировали, перед отпайкой. Прогрев шихты в вакууме существенно влияет на содержание в стеклах примеси оксидов селена и мышьяка. Это было показано на примере стекол системы As-Se в работе [10].

Стекла синтезировались в качающейся электрической печи при максимальной температуре синтеза 700 °С в течение не менее 4 ч при перемешивании расплава, с последующей закалкой расплава на воздухе. Для выбора оптимальных условий синтеза и термической предыстории закалка расплавов производилась от 400 и 500 °С, соответственно.

Плотность стекол измеряли гидростатическим методом с контролем плотности воды по монокристаллу германия с известной плотностью. Погрешность измерения плотности не превышала 0,01 г/см³. Спектры поглощения измеряли с помощью Фурье ИК-спектрометра ФСМ — 120 на плоскопараллельных полированных образцах толщиной от 3 до 10 мм. Кривые дифференциально термического анализа (ДТА) получали с помощью установки “Термоскан-2”. Температуру начала деформации определяли методом вдавливания кварцевого индентора при нагрузке 10 г. Вязкость расплава при этой температуре равна примерно 10⁸ Пз [11]. Спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 100–500 см⁻¹ снимали на спектрометре Senterra (Bruker), длина волны возбуждения 785 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы сплавы составов, принадлежащих двум разрезам As₂Se₃-SbBr₃ и AsSe₄-SbBr₃. Однородные образцы были получены до максимальной

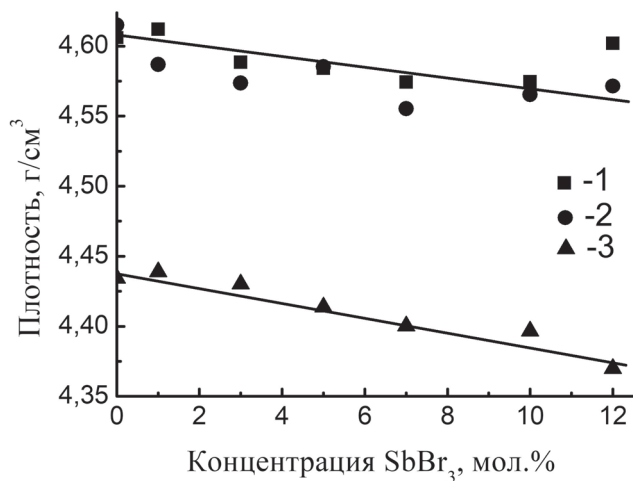


Рис. 1. Зависимость плотности стекол системы As-Se-SbBr_3 от содержания бромида сурьмы. 1 — $(\text{As}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}(\text{SbBr}_3)_x$ — закалка от 500°C ; 2 — $(\text{As}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}(\text{SbBr}_3)_x$ — закалка от 450°C ; 3 — $(\text{As}_{20}\text{Se}_{80})_{100-x}(\text{SbBr}_3)_x$ — закалка от 450°C .

концентрации SbBr_3 30 мол.%. Образцы, имеющие концентрацию SbBr_3 более 12 мол.% были частично закристаллизованными и поэтому были исключены из исследования.

На рис. 1 приведена зависимость плотности стекол от концентрации бромида сурьмы. Плотность стекол лежит в пределах $4,58\text{--}4,62\text{ г/см}^3$, имея тенденцию к уменьшению при росте содержания бромида сурьмы от 0 до 12 мол.%. Полученные значения плотности для стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ согласуются с литературными данными [12]. Имеется разница между плотностью стекол, полученных закалкой от температуры 450 и 500°C , однако она несущественно превышает погрешность измерений.

Примеры спектров поглощения стекол As-Se-SbBr_3 приведены на рис. 2 в сравнении со спектрами стекол без бромида сурьмы. ИК спектры поглощения в области $2\text{--}25\text{ мкм}$ у стекол $(\text{As}_{40}\text{Se}_{60})_{100-x}(\text{Sb}_{25}\text{Br}_{75})_x$ и $(\text{As}_{20}\text{Se}_{80})_{100-x}(\text{Sb}_{25}\text{Br}_{75})_x$ подобны спектрам стекол $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ и $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$, соответственно. Введение бромида сурьмы в селенид мышьяка не приводит к изменению области прозрачности стекол в важном для практики интервале длин волн от 8 до 12 мкм .

С повышением содержания SbBr_3 изменяется величина поглощения в районе длин волн от 11 до 17 мкм , обусловленного примесью оксида мышьяка в форме As-O-As (15,4 мкм). Эти изменения не носят систематического характера, и появление примесных полос можно объяснить частичным гидролизом SbBr_3 ($\text{SbBr}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOBr} + 2\text{HBr}$), при работе с ним на воздухе и обменом примесным кислородом и селеном матрицы стекла между атомами сурьмы и мышьяка.

ДТА выполнялся в два этапа. Так как в ампулу для снятия термограмм первоначально вносится порошок стекла, то пики, которые могут отвечать за поверхностную кристаллизацию стекла на участке от 200 до 400°C , выражены более ярко. Второй этап ДТА заключался в использовании ампул, в которых плавлением порошков были получены монолитные образцы стекол. Это позволило оценить роль поверхностной кристаллизации. Примеры кривых ДТА приведены на рис. 3.

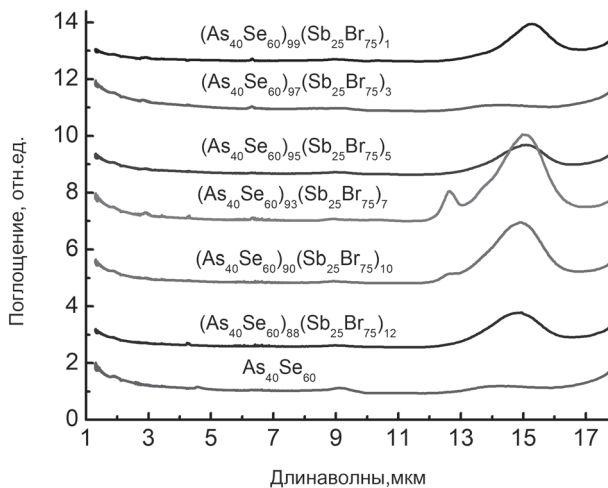


Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол $(As_{40}Se_{60})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ закаленных от 450 °С.

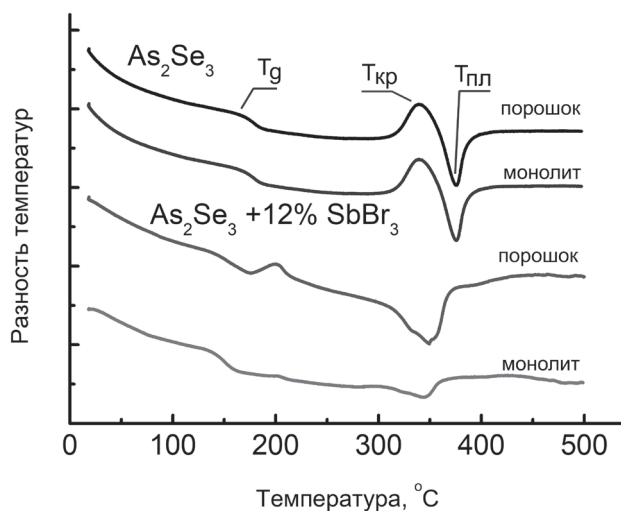


Рис. 3. Дифференциальные кривые стекол $(As_{40}Se_{60})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ закаленных от 400 °С. а – порошок, б – литое стекло.

Кристаллизационная способность порошков значительно выше, чем монолитных, что отражается на величине эффектов кристаллизации и плавления. С увеличением содержания $SbBr_3$ пик, который отвечает за кристаллизацию стекла, смещается в низкотемпературную область. У порошков стекол появляется еще один пик кристаллизации в области температур порядка 200 °С, величина которого увеличивается с ростом концентрации $SbBr_3$.

Значения температуры стеклования порошкообразных и литых образцов практически одинаковы. На рис. 4 видна тенденция к понижению температуры стеклования (T_g) от 168 до 139 °С с ростом содержания в стеклах бромида

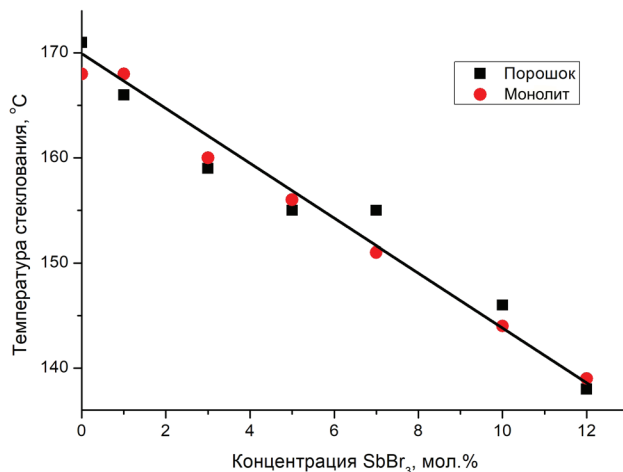


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от состава для стекол $(As_{40}Se_{60})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$.

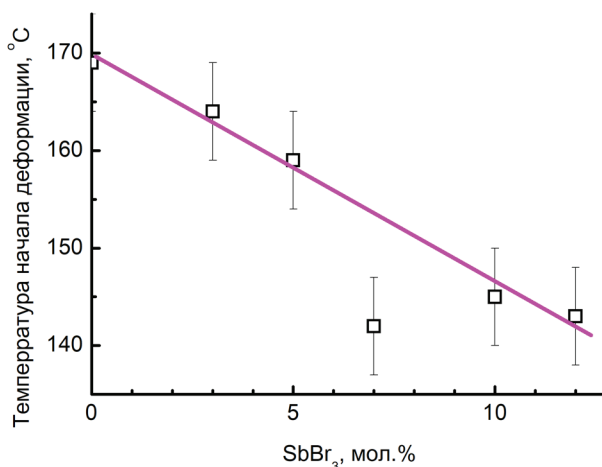


Рис. 5. Зависимость температуры деформации от состава стекол системы $(As_{20}Se_{80})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$.

сурьмы. В то же время при введении в стекло $As_{36}Se_{64}$ только сурьмы в количестве до 6 мол. %. Температура стеклования не меняется и остается в среднем равной 143 °C.

Температура начала деформации стекол As_xSe_{100-x} растет от 70 до 225 °C при увеличении концентрации мышьяка от 5 до 25 мол. %. При введении брома температура начала деформации слегка понижается от 170 до 140 °C при увеличении концентрации бромида сурьмы до 12 мол. % в стеклах $(As_{20}Se_{80})_{100-x}(Sb_{25}Br_{75})_x$ (рис. 5). Стекла при этом не кристаллизуются.

Структуру стекла можно описать как раствор молекулярных группировок $SbBr_3$ в сетке стекла, построенной из тригональных структурных единиц $AsSe_{3/2}$ и цепочечных $SeSe_{2/2}$. Возможность протекания реакции обмена между As_2Se_3 и $SbBr_3$ контролировалась с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 6 приведены КР спектры исходного селенида мышьяка и стекла,

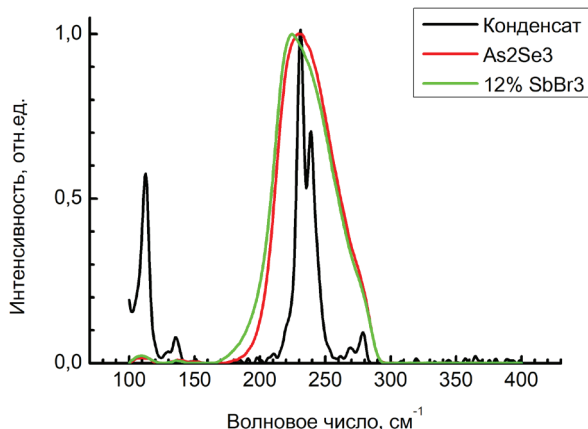


Рис. 6. КР спектры стекол и конденсата.

содержащего 12 мол. % бромида сурьмы. Видно, что при введении бромида сурьмы наблюдается лишь незначительный сдвиг максимума основной полосы селенида мышьяка с 231 до 224 см^{-1} .

При получении стеклокристаллических и кристаллических сплавов на холодных частях кварцевой ампулы конденсировалось небольшое количество белого кристаллического вещества. Его КР спектр также приведен на рис. 6. Спектр конденсата согласуется с литературными данными для бромида сурьмы [13], следовательно, данный возгон является бромидом сурьмы. Наиболее интенсивные полосы при 231 и 238 см^{-1} полностью перекрываются с широкой полосой селенида мышьяка. Положения максимумов полос при этом также совпадают между собой. В то же время максимумы основной полосы в КР спектрах бромида мышьяка в стеклах лежат при 250 и 280 см^{-1} [14], а в чистом бромиде мышьяка при 272 и 282 см^{-1} [15, 16]. Таким образом, если бы в результате реакции обмена образовывался бромид мышьяка, в отличие от бромида сурьмы полосы его колебаний не полностью бы перекрывались с полосой, отвечающей колебаниям с.е. $\text{AsSe}_{3/2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в состав халькогенидных стекол галогена в виде его нелетучего соединения гораздо более удобно с препаративной точки зрения. При этом свойства стекол системы As-Se при введении галогена в виде бромида сурьмы в стекла и при введении в виде чистого брома меняются с его концентрацией подобным образом. Исследованные стекла перспективны для производства методом прецизионного прессования заготовок, линз и окон для различных приборов ИК-оптоэлектроники.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kokorina V.F.* Glasses for Infrared Optics. Roca Raton: CRC Press Inc. 1996. 236 p.
2. *Hilton A. R.* Chalcogenide Glasses for Infrared Optics. New York et al.: The McGraw-Hill Companies Inc. 2010. 279 p.
3. *Bréhault A., Calvez L., Pain T., Ma H. L., Bigou D., Duchêne M., Adam P., Rollin J., Zhang X. H.,* Evaluation of chalcogenide glasses for multispectral imaging in the visible, SWIR and LWIR spectral regions, Proc. SPIE 9822, Advanced Optics for Defense Applications: UV through LWIR. 2016. Vol. 9822. P. 982202.
4. *Heo J., Sanghera J.S., Mackenzie J. D.,* Chalcohalide glasses for infrared fiber optics, Optical Engineering, 1991. Vol. 30. P. 470–479.
5. *Ashida T., Okada A., Wakasugi T., Kadono K.* Glass formation and properties of glasses based on $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Sb}_2\text{S}_3$ systems incorporated with CsX (X = Cl, Br, I) and AgCl, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2018. Vol. 126. P. 452–461.
6. *Krylov N.I., Blinov L.N., and Polyakova V.V.,* Halogen-Chalcogenide and Oxyhalogenide Semiconductor and Dielectric Glasses: Production and Properties, Glass Physics and Chemistry, 2021. Vol. 47. P. 544–547.
7. *Krylov N.I., Blinov L.N.* Halogen-Containing Chalcogenide Glasses: Synthesis and Properties, Glass Physics and Chemistry, 2017. Vol. 43. P. 326–329.
8. *Wang D., Cheng J., Chen W.* Formation and properties of $\text{GeSe}_2\text{--Ga}_2\text{S}_3\text{--KX}$ (X= Cl, Br, I) glasses, Physics and chemistry of glasses, 2001. Vol. 42. P. 139–143.
9. *Yang Z., Tang G., Luo L., Chen W.* Visible transparent $\text{GeSe}_2\text{--Ga}_2\text{Se}_3\text{--KX}$ (X= I, Br, or Cl) glasses for infrared optics, Journal of the American Ceramic Society. 2007. Vol. 90. P. 667–669.
10. *Белых А.В., Михайлов М.Д., Самигуллин М.Э., Семенча А.В., Тверьянович А.С.* Структура и оптические свойства стекол системы As-Se, Оптический журнал. 2022. Т. 89. С. 72–79.
11. *Немилов. С.В.* Оптическое материаловедение: физическая химия стекла. Виртуальные лабораторные работы. СПб: Изд. ИТМО. 2008. 65 с.
12. *Mohan R., Panchapagesan T.S., Rao K.J.* Density, microhardness and electron microscopic studies of As-Se glasses. Bull. Mater. Sci., Vol. 3. Number 1. February. 1981. P. 29–36.]
13. *Loewenschuss A., Gerull N.I., Angermann S., Brockner W.,* Vibrational spectra of solid, molten and matrix isolated antimony tribromide, SbBr_3 , Polyhedron. 1997. Vol. 16. P. 1161–1167.
14. *Koudelka L., Horak J., Pisárčik M., & Sakal L.,* Structural interpretation of raman spectra of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{AsBr}_3)_x$ system glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 1979. Vol. 31. P. 339–345.
15. *Loehr T.M., Plane R.A.* Raman spectra of arsenic trichloride in water and alcohols and the spectrum of arsenic tribromide, Inorganic Chemistry. 1969. Vol. 8. P. 73–78.
16. *Miller F.A., Baer W.K.* The vibrational spectra of vanadium oxytribromide and arsenic tribromide, Spectrochimica Acta. 1961. Vol. 17. P. 112–120.