



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КУРЧАТОВСКИЙ  
ИНСТИТУТ»

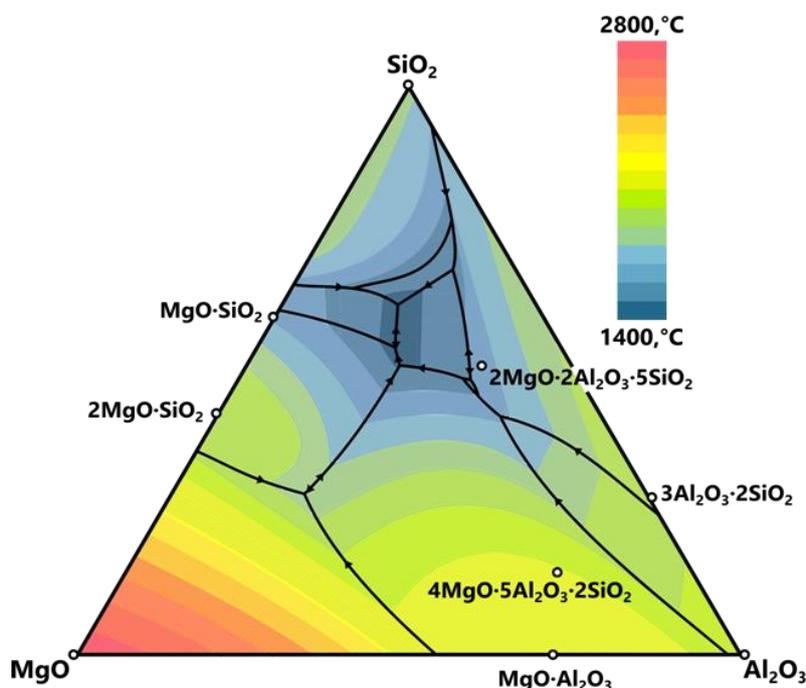
Национальный исследовательский центр  
«Курчатовский институт»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

X ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
(с международным участием)  
«ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ  
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ»

Посвящается 75-летию ИХС РАН

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



25 – 28 сентября 2023 г.  
Санкт-Петербург

УДК  
ББК  
Д

X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и метариалов»: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 5-9 июня 2023 г. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023. – с.

**ISBN 978-5-00105-845-8**

В сборнике представлены тезисы докладов Всероссийской конференции «XXIV Всероссийского совещания по неорганическим и органосиликатным покрытиям», проведенной 25-28 сентября 2023 г. в г. Санкт-Петербурге.

Сборник может быть полезен для ученых, инженеров, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов, научная и производственная деятельность которых связана с исследованиями в области неорганической и физической химии, неорганических материалов (стекло, керамика, высокотемпературные оксиды и покрытия),

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

© Коллектив авторов, 2023

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023

**Национальный исследовательский центр  
«Курчатовский институт»  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова**

**X ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
(с международным участием)  
«ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ  
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ»**

**Посвящается 75-летию ИХС РАН**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

**25 – 28 сентября 2023 г.**

**Санкт-Петербург**

## ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**В юбилейный 75 год празднования годовщины со дня основания Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова (АН СССР) РАН мы рады приветствовать вас на юбилейной X конференции с международным участием по высокотемпературной химии оксидных систем и материалов.**

Первая конференция состоялась в 1962 году под руководством директора ИХС АН СССР, члена-корреспондента АН СССР Н.А. Торопова, в которой приняли участие представители важнейших отечественных научных школ по высокотемпературной химии силикатных и других оксидных систем и материалов. Среди пленарных докладчиков, определивших развитие отечественной высокотемпературной химии оксидных материалов, были выдающиеся ученые: академик Н.В. Белов – известнейший специалист в области геохимии, академик А.Е. Шейндлин – основоположник теплофизической школы в материаловедении, член-корреспондент АН СССР, академик АН УССР, академик Польской академии наук П.П. Будников – основоположник науки о силикатных материалах, профессора ИХС РАН Р.Г. Гребенщиков, Э.К. Келер, В.Б. Глушкова, П.Ф. Румянцев, профессор ЛГУ С.М. Ария и один из основателей отечественной высокотемпературной масс-спектрометрии доцент Г.А. Семенов.

За прошедшие шесть десятилетий высокотемпературная химия оксидных систем прошла значительный путь, который нашел отражение в сохранении и развитии основных направлений высокотемпературных исследований фазовых равновесий и физико-химических свойств оксидных материалов, а также в разработке новых экспериментальных и теоретических методов изучения перспективных материалов.

Необходимо подчеркнуть отличительную особенность данной юбилейной конференции: наряду с направлениями физико-химических исследований, которые являются традиционными для нашей конференции, в этом году представлены серии докладов, посвященных термодинамическому описанию фазовых равновесий с использованием подхода CALPHAD и международных баз термодинамических данных, и остро обосновывающих необходимость создания Национальной базы данных для расчета и прогнозирования фазовых равновесий оксидных систем и материалов при высоких температурах. Доклады, которые будут рассмотрены на конференции отражают важнейшие аспекты современных высокотемпературных технологий в металлургии, в производстве и эксплуатации стекла, керамических материалов, покрытий, в авиационной и космической технике, в атомной энергетике и электронике.

С искренними пожеланиями успешной конференции,

Директор ИХС РАН  
Председатель Оргкомитета конференции,  
академик РАН

И.Ю. Кручинина

В.Л. Столярова

**ПЛЕНАРНЫЕ**

**ДОКЛАДЫ**

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 549.61

### STRUCTURE OF SILICATES AND ITS IMPACT ON IRON STEELMAKING

Seshadri Seetharaman<sup>1</sup>, Samik Nag<sup>2</sup>, Sujan Hazra<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Professor Emeritus, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden*

*(Visiting Professor, TATA Steel, Jamshedpur, India)*

<sup>2</sup>*TATA Steel, Jamshedpur, India*

raman@kth.se

**Abstract.** Silicates constitute metallurgical slags and are of great importance in iron and steelmaking. The silicate slag is an important phase that is used to remove harmful impurities like sulphur and phosphorus from molten steel; but also enable addition of valuable alloy elements like Mn. Understanding the structure of silicate melts is of prime importance to iron and steelmakers.

**Keywords:** silicates, slags, basicity, valence states

An important parameter used to define the ability of slags to remove S or P from steel is the basicity of the slag. The basicity of a given slag is defined in many ways. The most common one is the ratio wt % CaO/wt % SiO<sub>2</sub>. Optical basicity values are also used to define slag basicities. The term NBO/T, (= the ratio of the number of non-bridging oxygen atoms to the number of tetrahedrally coordinated atoms (e.g. Si)) represents the oxygen donor ability of a slag, and consequently, its basicity.

A new way of defining the oxygen donorability by a slag was proposed by examining the temperature coefficient of the sulphide capacity of slags, since S is exchanged with O in slag/ metal equilibrium. A hierarchy based on the oxygen donorability could be defined as FeO>MnO>CaO>MgO.

The valence states of Cr and V in slags assumes great importance in alloy steelmaking. The valence states of these elements were determined by High temperature Knudsen cell Mass spectrometric method in collaboration with Russian academy of sciences. The results were confirmed by the X-ray Analysis of Near Edge Spectroscopy (XANES) method.

УДК 543.51: 621.375.826+537.534.2

### «МЯГКАЯ» ЛАЗЕРНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия*

akburyak@mail.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрен метод «мягкой» лазерной ионизации и показано его место среди других лазерных методов исследования поверхности. Рассмотрены его достоинства и недостатки и основные направления применения для исследования поверхностей неорганических оксидов, находящихся на поверхностях конструкционных материалов и катализаторов.

**Ключевые слова:** лазерная десорбция/ионизация, МАЛДИ, ПАЛДИ, физикохимия поверхности.

Говоря о лазерной ионизации, необходимо отметить, что исторически первой появилось высокоэнергетическая лазерная ионизация, позволяющая определять элементный состав поверхности [1]. Инициированная матрицей или поверхностью лазерная десорбция/ионизация более новый метод. В этом случае задействована или специально подготовленная поверхность, или на поверхность наносится матрица, а сама поверхность

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

остаётся инертной, поскольку изучается нанесённое вещество. Вариант, который мы рассматриваем, это «мягкая» лазерная ионизация, когда используется низкоэнергетический лазер, а анализируется поверхность и, соответственно, летучие продукты, которые образуются при лазерном облучении [2].

В сочетании с лазерной ионизацией хорошо работает время пролётный масс-спектрометр, который изобретён достаточно давно, но широкое его применение началось в 70-е годы после того, как была предложена технология рефлектрона, которая существенно повысила разрешающую силу прибора. С тех пор метод совершенствовался и сейчас он является одним из важнейших методов при исследовании биологических объектов и, в меньшей степени, неорганических соединений. При исследовании поверхности метод позволяет получать так называемые двумерные, псевдо-трехмерные диаграммы и настоящие трёхмерные диаграммы, когда луч лазера многократно проходит по поверхности, позволяя получать распределение анализа по поверхности и по глубине.

Говоря об объектах исследования необходимо отметить, что будут рассмотрены не только чистые неорганические оксиды, но и керамики, оксиды, образующиеся на поверхности конструкционных материалов и различные катализаторы, основанные на неорганических оксидах. Оксиды, получаемые в результате механохимического размола металлов, образуются как промежуточный продукт, поскольку размол производят в инертном газе или в инертной жидкости. При проведении пробоотбора и пробоподготовки высокодисперсная поверхность легко окисляется и в спектрах мы обнаруживаем оксиды металлов. В первую очередь это касается таких металлов как магний, титан, цинк и вольфрам. В качестве примера рассмотрены кластеры, образующиеся на поверхности магния при его механохимической обработке и выдержки на воздухе. Помимо кластеров оксидов магния присутствует ещё и сложный высокомолекулярный кластер, содержащий более 500 частиц оксида магния. Похожие кластеры наблюдаются и для других продуктов, например, для оксидов молибдена и вольфрама, как четырех-, так и шести валентных.

Интересные с научной точки зрения и практически важные кластеры обнаруживаются на поверхности конструкционных материалов. Известно, что поверхности большинства металлов покрыты окислами, часть из которых легколетучие и легко испаряются при облучении лазером, что позволяет их детектировать. Для нелетучих оксидов возможен переход в летучее состояние за счет электростатического взаимодействия после приобретения ими заряда в процессе облучения лазером. В качестве примера рассмотрены оксиды железа, образующиеся на ранних стадиях окисления, что объясняет присутствие оксидов двухвалентного железа, хотя традиционно считается, что поверхность стали-3 содержит смесь из двух- и трехвалентного железа. в данном случае видно, что наблюдается ряд гомологических кластеров, содержащих разное количество оксида железа и незначительное количество кластеров, содержащих избыток и недостаток атомов кислорода.

Катализаторы, содержащие оксиды также представляют собой интересный объект для исследования, особенно это касается мезо- и макропористых катализаторов, поскольку десорбция из микропор обычно затруднена даже при лазерной ионизации. В качестве примера рассмотрены катализаторы, содержащие церий и смешанные, содержащие церий и медь. Обнаружены многочисленные кластеры оксида церия и смешанные кластеры оксидов и хлоридов церия и меди, образовавшиеся из остаточных хлоридов, использованных при синтезе катализатора. При построении трехмерных диаграмм показано, что при движении в глубину материала очищается поверхность, наблюдается все более и более чистый спектр оксида церия, что позволяет строить карты его распределения по поверхности, контролировать равномерность нанесения и оценивать эффективность каталитического процесса.

Говоря о недостатках метода следует отметить, что летучие оксиды либо оксиды с высоким сечением ионизации, обнаруживаются лучше, чем все остальные. Ещё одним недостатком является сложность интерпретации спектров для тех молекул, в которых отсутствует характерна изотопная картина. К достоинствам метода необходимо отнести

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

высокую эффективность и селективность метода, позволяющего определять микропримеси на поверхностях разного типа в присутствии мешающих органических загрязнений. Важное преимущество - возможность построения двумерных и псевдо-трехмерных диаграмм распределения искомого аналита по поверхности, что позволяет предсказывать такие важные явления как начало коррозионных процессов и отравление катализаторов.

### Литература:

1. Максимов Г.А., Ларин Н.В. Масс-спектрометрический анализ твердых веществ с применением лазерных источников ионов // *Успехи химии*. 1976. Т. 45. №. 12. С. 2121.-2133.
- 2 Новиков Н.Д., Реш Г.Ф., Лизунов А.А., Иванов М.Ю., Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Правдина А.В. Буряк А.К. Применение масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией для исследования материалов, полученных с применением линейно-цепочечного углерода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016.Т.16..№ 6 С. 903-907

УДК 536.2+536.4+536.631

### ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гавричев К.С.<sup>1</sup>, Гуськов А.В.<sup>1</sup>, Гагарин П.Г.<sup>1</sup>, Хорошилов А.В.<sup>1</sup>, Гуськов В.Н.<sup>1</sup>,  
Хван А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*gavrich@igic.ras.ru*

**Аннотация.** Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии определены термодинамические свойства ряда сложных оксидов РЗЭ в диапазоне от гелиевых температур до 1800 К. Измерены энтальпии растворения гафнатов РЗЭ методом калориметрии растворения в расплаве и рассчитаны энтальпии образования. Методом ДСК измерена теплоемкость ряда гексаалюминатов магния-РЗЭ и определены температурные зависимости термодинамических свойств в области 300-1800 К. Оценена термодинамическая стабильность изученных соединений в области высоких температур. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определено изменение параметров решетки и рассчитаны коэффициенты термического расширения. Проведен предварительный анализ воздействия оксидов группы CMA5 на гафнаты РЗЭ. Оценены перспективы применения изученных соединений в качестве новых высокотемпературных материалов для создания термобарьерных покрытий.

**Ключевые слова:** оксиды, РЗЭ, термодинамика, термические свойства.

Интерес к определению свойств высокотемпературных оксидов связан в значительной мере с перспективами их использования при создании новых материалов для авиационно-космической техники и газотурбинных энергетических установок [1].

Изучен ряд соединений РЗЭ с общими формулами RE<sub>2</sub>A<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE=лантаноиды, иттрий, скандий; A=Zr, Hf, Sn, Ti), RE<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub>, RE<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>, обладающих свойствами, которые позволяют использовать их в качестве высокотемпературных материалов. Определены оптимальные параметры синтеза. Синтезированные образцы идентифицированы методами РФА, РЭМ и элементного анализа (ICP-MS, XPS). Получены хорошо закристаллизованные фазы заданного состава (рис.1)

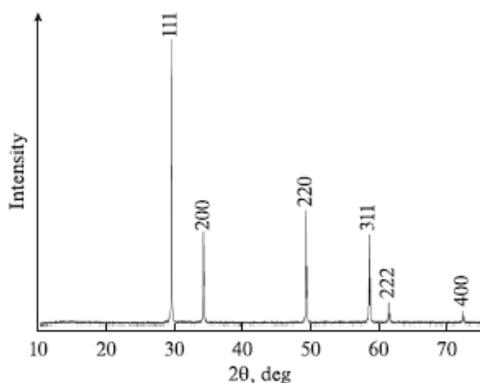


Рис.1а. Дифрактограмма  $\text{Sm}_3\text{TaO}_7$ . Пр.гр.  $222_1$ :  $a=1.0723\text{нм}$ ,  $b=0.7540\text{нм}$ ,  $c=0.7611\text{нм}$ .

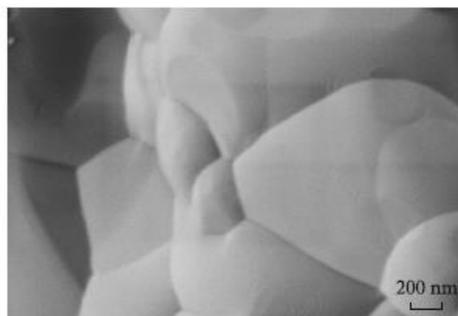


Рис.1б. РЭМ изображение образца  $\text{Sm}_3\text{TaO}_7$  после отжига при 1673 К, 4 ч.

Тремя независимыми калориметрическими методами (релаксационной (РК), адиабатической (АК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) получены согласованные данные по теплоемкости изученных соединений, на основании которых рассчитаны сглаженные температурные зависимости энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса. На рис. 2 в качестве примера показан вид зависимости  $C_p(T)$  для  $\text{Sm}_3\text{TaO}_7$ .

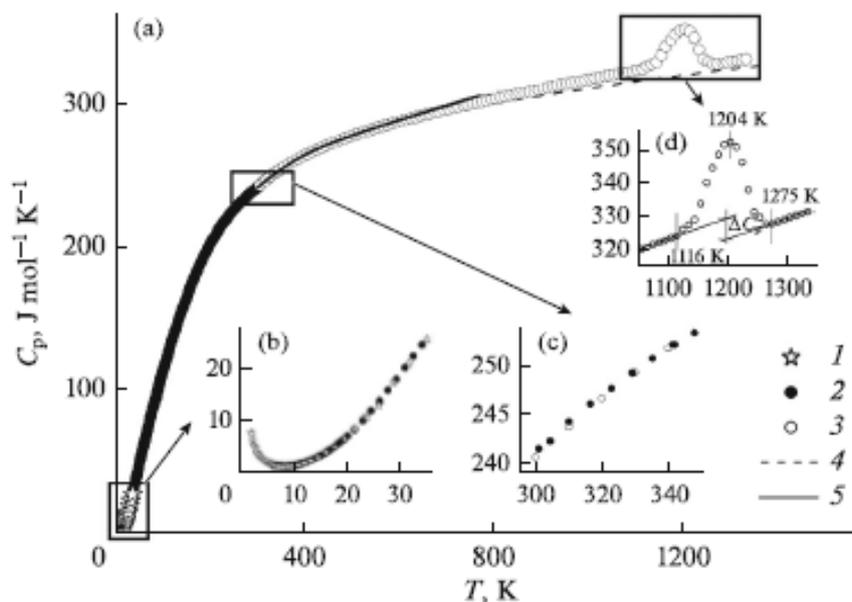


Рис.2 Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Sm}_3\text{TaO}_7$ . На вставке «b» показана теплоемкость, измеренная методами РК и АК в диапазоне температур ниже 35 К, на вставке «с» - согласование данных АК и ДСК в области комнатных температур.

Определены аномалии теплоемкости, связанные с магнитными превращениями и с термическим заселением электронных уровней, расщепленных под действием поля кристалла (аномалии Шоттки). Оценены параметры моделей, позволяющих описать температурную зависимость аномалии Шоттки в области высоких температур.

Методом сброса в расплав молибдата натрия определены теплоты растворения для гафнатов РЗЭ со структурой пироклора и флюорита, и оксидов РЗЭ, рассчитаны энтальпии образования гафнатов при стандартных условиях (рис.3). Измерения выполнены после определения оптимальных температур расплава. Используя полученные значения и литературные данные, оценена стабильность гафнатов РЗЭ по отношению к реакции распада на простые оксиды.

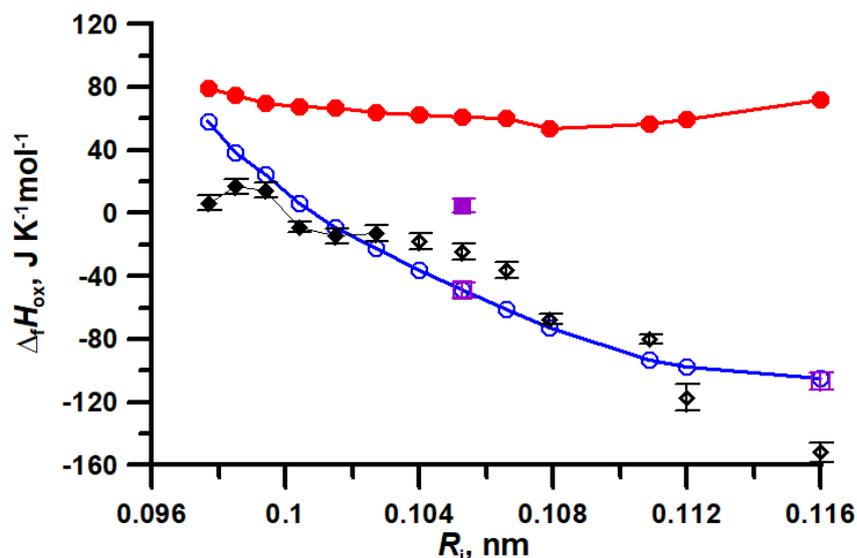


Рис.3. Энтальпии образования гафнатов РЗЭ из оксидов: кружки- данные [2], квадраты – данные [3], ромбы - наши данные. Заполненные символы относятся к флюоритам, а залитые – к пирохлорам

Изучены термические эффекты в процессе нагревания прекурсоров гексаалюминатов магния-РЗЭ в интервале 300-1800 К. Определены температурные зависимости теплоемкости соединений  $RE MgAl_{11}O_{19}$  ( $RE=La-Eu$ ) со структурой магнетоплюмбита в области 300-1800 К и рассчитаны термодинамические функции.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определены параметры кристаллической ячейки изученных соединений в области 300-1300 К, установлен вид температурных зависимостей и рассчитаны коэффициенты термического расширения.

Интерес к стойкости оксидных материалов к воздействию взвешенных в воздухе частиц природного и техногенного происхождения связан, в частности, с явлением «оксидной коррозии» покрытий деталей авиадвигателей. Изучение взаимодействия гафнатов РЗЭ с оксидами группы CMAS ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) в области 1000-1670 К позволило выявить наиболее устойчивые гафнаты РЗЭ.

#### Литература:

1. D. Tejero-Martin, C. Bennett, T. Hussain. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V.41. P. 1747–1768.
2. P.M. Kowalski. Formation enthalpy of  $Ln_2B_2O_7$ -type ( $B= Ti, Sn, Hf, Zr$ ) compounds // Scripta Materialia. 2020. V.189. P. 7–10.
3. S.V. Ushakov, A.Navrotsky, J.A. Tangeman, K.B. Helean. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V.90. No.4. P. 1171–1176.

*Исследования по синтезу и изучению свойств соединений состава  $RE MgAl_{11}O_{19}$  выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00051) с использованием оборудования ЦКПФМИ ИОНХ РАН.*

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 548.3, 536.7

### МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРАМИ МОНАЦИТА И ГРАНАТА.

Еремин Н.Н.

*Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический ф-т.*  
neremin@mail.ru

**Аннотация.** Описана методика атомистического моделирования структурно-термодинамических характеристик бинарных твердых растворов фосфатов редкоземельных элементов со структурой монацита, а также галлатов, алюминатов и ферритов со структурой граната, которые рассматриваются как перспективные матрицы для захоронения высокоактивных радиоактивных отходов.

**Ключевые слова.** Монациты, гранаты, свойства смешения, моделирование.

Соединения со структурами монацита и граната рассматриваются как весьма перспективные кристаллические матрицы для захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО). Сложность экспериментальных исследований объектов, содержащих радиоактивные элементы, предполагает активное использование для этих объектов методов теоретического прогноза. В 21-ом веке математический эксперимент может весьма эффективно заменить физический, особенно при предсказании структур и свойств еще не синтезированных соединений, либо соединений в труднодостижимых в эксперименте условиях. В этой связи прогнозирование эксплуатационных характеристик кристаллических матриц для захоронения ВАО часто осуществляется с помощью компьютерного моделирования, осуществляемого квантовохимическим либо атомистическим подходом.

В работе описана методика моделирования кристаллических структур и свойств смешения твердых растворов замещения в широком диапазоне составов на примере фосфатов редкоземельных элементов со структурой монацита, а также галлатов, алюминатов и ферритов со структурой граната. Для таких объектов переменного состава особое внимание необходимо уделять эффектам порядка-беспорядка, которые оказывают существенное влияние на структурные, физические и термодинамические характеристики твердых растворов. В кристалле переменного состава распределение атомов может подчиняться статистическим законам, однако в случае сильного различия атомных характеристик наблюдается тенденция к образованию упорядоченных сверхструктур. Поэтому чем ближе теоретическая модель воспроизводит реальное распределение атомов в изоморфной подрешетке, тем вероятнее добиться ее хорошей предсказательной результативности. Авторская процедура создания атомных конфигураций с заданной степенью порядка подробно описана в [1, 2]. В этом случае в качестве критерия степени неупорядоченности используется величина квадратов отклонений числа разнородных пар атомов в координационной сфере для случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (аналог критерия согласия Пирсона). Это позволяет, во-первых, получить однозначную количественную оценку качества случайной конфигурации; во-вторых, получить возможность в рамках суперячеек разумных конечных размеров максимально приблизиться к имитации распределения с различной степенью порядка внутри бесконечно протяженного кристалла макроскопических размеров (снимается проблема *periodic boundary conditions*). Также важно, что появляется возможность уйти от некорректных аппроксимаций и в дальнейших расчетах термодинамических свойств смешения обойтись одной или несколькими «репрезентативными» конфигурациями с заданной степенью порядка-беспорядка, что немаловажно для оптимизации времени математического эксперимента.

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Одними из объектов исследования явились твердые растворы фосфатов редкоземельных элементов со структурой монацита  $\text{LnPO}_4$  (Ln – лантаноид или актиноид). Их выбор был обусловлен высокой химической и радиационной устойчивостью, редким нахождением в природе в метамиктном состоянии, а также неплохими консервирующими характеристиками по актиноидам.

Для моделирования структур сложного переменного состава необходимо было использовать так называемый согласованный набор межатомных потенциалов, который накладывает на теоретическую модель следующие дополнительные ограничения:

- 1) форма потенциала для всех изоморфно замещающих друг друга атомов должна быть аналогичная,
- 2) параметры общих потенциалов взаимодействия, например, Р-О и О-О должны быть одинаковы.
- 3) Атомы одной валентности должны иметь одинаковый эффективный заряд, а при гетеровалентных замещениях баланс атомных зарядов должен строго соблюдаться.
- 4) Все кристаллические структуры крайних миналов должны моделироваться этим общим набором с хорошей точностью.

К сожалению, ни один из известных в литературе наборов межатомных потенциалов не удовлетворял этим требованиям, что потребовало разработку собственных оригинальных наборов. В качестве прототипа для разработки собственных наборов была выбрана модель из работы [3], которая успешно воспроизводила структурные и механические свойства достаточно широкого круга частично ионных соединений (в частности, оксидов и силикатов, в которых эффективные заряды атомов меньше их формальных валентностей, но весьма существенны). Разработанная на ее основе согласованная модель [4] позволила оценить и предсказать кристаллические структуры фосфатов любого переменного состава в хорошем согласии с имеющимися, весьма ограниченными экспериментальными данными [5]. В результате проведенных с использованием этой модели молекулярно-динамических расчетов в больших суперячейках была установлена взаимосвязь между переменным составом фосфатных ( $\text{LnPO}_4$ ) матриц и их радиационной устойчивостью.

Для галлатов, алюминатов и ферритов редкоземельных элементов  $\text{Ln}^{\text{III}}_3(\text{Ga,Al,Fe})^{\text{VI}}_2(\text{Ga,Al,Fe})^{\text{IV}}_3\text{O}_{12}$ , кристаллизующихся в структурном типе граната, которые наряду с фосфатами рассматриваются как вероятные матрицы для утилизации ВАО, также потребовалась аналогичная процедура разработки оригинального набора межатомных потенциалов. Разработанные наборы позволили предсказать кристаллические структуры соединений любого переменного состава в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [6, 7]. Были оценены свойства смешения для редкоземельных галлатов, алюминатов и ферритов, а также получены концентрационные зависимости термодинамических параметров от состава для некоторых систем.

### Литература

1. Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, V. 34, № 1, p. 9-18.
2. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012, 428 стр. + 20 стр. цв. вкл. ISBN 987-5-89118-581-0.
3. Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Segre U. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses. *J. Phys. Chem. B*, 2006, V. 110, p. 11780.
4. Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: Atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties *Computational Materials Science*, Elsevier BV (Netherlands), 2019, V. 157, p. 43-50.
5. Mikhailova P., Burakov B., Eremin N., Averin A., Shiryayev A. Plutonium-doped monazite and other orthophosphates-thermodynamics and experimental data on long-term behavior. *Sustainability*, 2021, V. 13(3), p. 1203.
6. Товстопят С.В., Еремин Н.Н., Никольский М.С. Свойства смешения твердых растворов редкоземельных галлатов, ферритов и алюминатов со структурой граната. В сборнике *Минералы: строение, свойства, методы исследования*, Екатеринбург, 2023: стр. 267-269.

7. Товстопят С.В., Еремин Н.Н., Никольский М.С. Experimental and theoretical study of solid solutions in the system  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} - \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ . 31st Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK) Abstracts, p. 229.

УДК 546-3

### ПИРОХЛОРЫ И ПЕРОВСКИТЫ. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Князев А.В., Шварева А.Г., Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князева С.С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

*Нижний Новгород, Россия*

knyazevav@gmail.com

**Аннотация.** Проведено комплексное физико-химическое исследование пироксидов в условиях высоких температур и давлений с целью определения тонких структурных изменений, установление зависимости между составом, структурой и свойствами данных соединений.

**Ключевые слова:** пироксиды, перовскиты, полиморфизм, химия высоких давлений

Одними из перспективных классов многофункциональных неорганических материалов являются сложные оксиды со структурой минерала пироксидов и перовскита. Данные сложные оксиды отличаются разнообразным составом благодаря значительной емкости к различным изоморфным включениям. Это обстоятельство позволяет в широких пределах варьировать их состав, а, следовательно, и свойства. Соединения со структурой пироксидов и перовскита демонстрируют широкий спектр полезных свойств, востребованных при создании функциональных материалов: высокая ионная проводимость, сверхпроводимость, мультиферроидные, сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Материалы со структурой пироксидов и перовскита представляют интерес для использования в устройствах электронной техники, в твердооксидных ионных топливных элементах, в фотокатализе, при хранении ядерных отходов и во многих других сферах.

Методами твердофазного и ионообменного синтеза получено более 20 соединений со структурой пироксидов и перовскита (фазы Диона – Якобсона и Ауривиллиуса) [1-5]. Методом полнопрофильного рентгеновского анализа впервые изучены кристаллические структуры большинства синтезированных соединений. Термическая устойчивость и фазовые переходы (при их наличии) были изучены для всех полученных соединений. Впервые был обнаружен фазовый переход при температуре 1273-1373 К для соединения  $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ . Фазовые переходы для  $(\text{PbBiO}_2)\text{BiNb}_2\text{O}_7$  и  $(\text{PbBiO}_2)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$  аналогичны переходам для твердофазных аналогов и соответствуют температурам Кюри. Изучена термическая устойчивость протонированных производных фаз Диона – Якобсона. Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые для соединений  $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{KNbTeO}_6$  и  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 6 – 344 К ( $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ ), 6 – 332 К ( $\text{KNbTeO}_6$ ) и 5 – 638 К ( $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ). Определены стандартные термодинамические функции, а также стандартные энтропии образования соединений  $\text{KNbTeO}_6$  и  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  при  $T = 298, 15\text{K}$ . Для соединения  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  установлено наличие фазового перехода в интервале температур 310 – 500К. Впервые методом спектроскопии комбинационного рассеяния изучено поведение соединений  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ,  $\text{KNbTeO}_6$  в условиях высоких давлений (в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа). Впервые для соединений  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  обнаружен фазовый переход, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов Ti/W и Fe/W в каркасе структуры. Определены характеристики соединений в процессе декомпрессии.

Для большинства соединений было изучено тепловое расширение, рассчитаны коэффициенты теплового расширения и построены фигуры теплового расширения. Для всех слоистых перовскитов была измерена оптическая ширина запрещенной зоны, рассчитаны

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

потенциалы границ валентной зоны и зоны проводимости. Были сделаны выводы о применимости данных соединений в качестве фотокатализаторов.

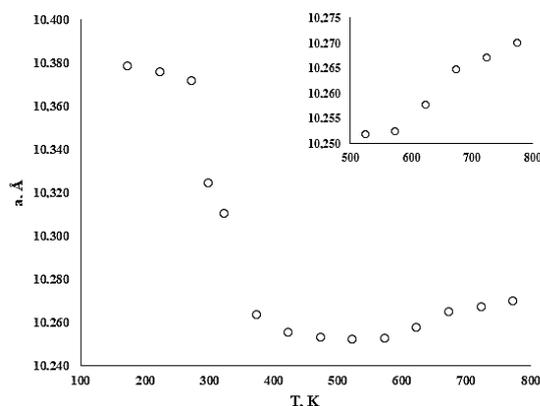


Рис.1. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки соединения  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$

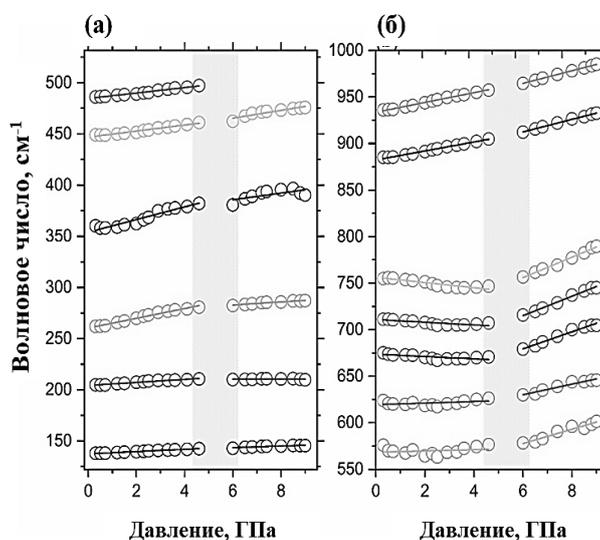


Рис.2. Зависимость волновых чисел полос от давления соединения  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$

Впервые были проведены исследования применения соединения со структурой пироклора в качестве компонента активной субстанции противомикробного лекарственного препарата для нужд ветеринарии. Проведены исследования по оценке бактерицидной активности и исследования по определению цитотоксичности.

### Литература:

1. Knyazev A.V., Maćzka M., Krasheninnikova O.V., Ptak M., Syrov E.V., Trzebiatowska-Gussowska M. High-temperature X-ray diffraction and spectroscopic studies of some Aurivillius phases // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 204. P.8-17.
2. Knyazev A.V., Krasheninnikova O.V., Syrov E.V., Kyashkin V.M., Lelet M.I., Smirnova N.N. Thermodynamic and X-ray studies of layered perovskite  $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$  // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019. V. 138. P. 255-261.
3. Knyazev A.V., Syrov E.V., Krasheninnikova O.V., Kyashkin V.M., Titaev D.N., Fukina D.G. Structural and thermal properties of La-containing Dion – Jacobson homologous series // *Journal of Solid State Chemistry*. 2020. V. 294. 121832.
4. Syrov E.V., Krasheninnikova O.V., Knyazev A.V., Fukina D.G., Suleymanov E.V., Volkova N.S., Gorshkov A.P., Smirnov S.M. Synthesis, structure, and properties of new Dion-Jacobson compounds  $\text{A}'\text{LnNaNb}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{A}' = \text{Cs, Rb, H; Ln} = \text{Nd, Pr}$ ) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. V. 156. 110184.
5. Paraguassu W., Knyazev A.V., Blokhina A.G., Demidov D.N., Ghosh A. Lattice dynamics and high-pressure properties of K-ionic conducting system  $\text{KNbTeO}_6$  // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020. V. 51. № 12. P. 1–8.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).*

УДК 660.01+543.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛОВ В ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Кумкумаджян Е.В., Еганян Дж., Оганесян М.Р., Галоян К.К., Манукян Г.Г., Князьян Н.Б.  
*Институт общей и неорганической химии им.М.Г. Манвеляна, НАН РА, Ереван, Армения*  
knigo51@mail.ru

**Аннотация.** Перспективность стеклокристаллических материалов на основе боросиликатных систем связана с их высокими физико-химическими параметрами. Исследовано стеклообразование, диаграммы состояния систем  $\text{MeO/MeF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Me-Mg, Ca, Sr, Ba), свойства стекол и стеклокристаллов.

**Ключевые слова:** расплав, стеклообразование, ликвация, кристаллизация, свойства.

Высокая однородность микроструктуры, прочность и износостойкость, химическая и термическая стойкость, возможность получения поверхности изделий высокого качества выдвинули стеклокристаллические материалы как наиболее перспективные материалы для развивающейся техники. Основным вопросом в теории и технологии получения стеклокристаллов с определенными свойствами остается изучение процессов фазового разделения исходных стекол и разработка наиболее оптимального режима направленной кристаллизации с получением материала необходимой структуры и определенными свойствами.

Особый интерес представляют оксидные и фторсодержащие боросиликатные системы с магнием и щелочноземельными металлами, которые отличаются высокими областями метастабильной и стабильной ликвации. Нами изучены области стеклообразования, часть диаграмм состояния систем  $\text{MeO/MeF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Me-Mg, Ca, Sr, Ba), характер кристаллизации стекол от состава, температуры термообработки и закономерности изменения физико-химических свойств стекол и стеклокристаллических материалов. При синтезе стекол, применялись предварительно спеченные осифториды легкоплавких составов ( $0,9\text{MgO}/0,1\text{MgF}_2$ ;  $0,8\text{CaO}/0,2\text{CaF}_2$ ;  $0,8\text{SrO}/0,2\text{SrF}_2$ ;  $0,75\text{BaO}/0,25\text{BaF}_2$ ), что позволило снизить температуру ликвидуса систем, вязкость расплавов и способствовало увеличению области образования гомогенных стекол. В данной работе представлены результаты исследования системы  $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Магниевоборосиликатная система отличается сравнительно небольшой областью образования гомогенных стекол, расположенных на полях первичной кристаллизации соединений:  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и  $\text{MgSiO}_3$  и примыкающей к стороне псевдобинарной системы  $0,9\text{MgO}/0,1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (рис.1). В оксидной тройной системе  $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  выявлено образование пяти бинарных соединений, которые представлены ортосиликатом и метасиликатами магния ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ) и боратами  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и  $\text{MgB}_4\text{O}_7$ . В системе не обнаружено образование тройного соединения, что объясняется несовместимостью тригональных боратных и тетраэдрических силикатных групп в присутствии сильного иона магния. В других системах с щелочноземельными металлами выявлено образование тройных боросиликатов. Как и в оксидной системе, на стороне  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  фторсодержащей системы образуется широкая область стабильной ликвации двух расплавов (выше  $\sim 1200$  °C), где в равновесии с кристобалитом находятся два расплава с разным содержанием  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Важной особенностью системы является наличие стабильной и метастабильной ликвации в псевдодвойных системах  $0,9\text{MgO}/0,1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  и  $0,9\text{MgO}/0,1\text{MgF}_2\text{-SiO}_2$ .

Сопоставление областей стеклообразования и ликвации оксидных и фторсодержащих систем, показывает, что склонность расплава к ликвации возрастает при уменьшении радиуса иона модификатора.

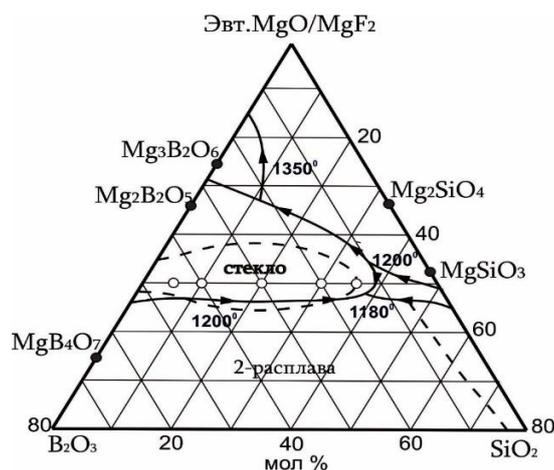


Рис.1 Области стеклообразования, стабильной ликвации и часть диаграммы состояния системы Mg (O<sub>0,9</sub>F<sub>0,2</sub>) - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>.

При синтезе стекол происходит обмен анионами между оксидами и фторидами, в результате которого фтор встраивается в первую координационную сферу бора, образуя комплексные анионы  $[\text{BO}_3/2\text{F}]^{2-}\text{Me}^{2+}$ , а другая часть ионов фтора локализуется вблизи катиона модификатора в позициях  $\text{Me}(\text{O},\text{F})_{4+6}$ , которые более подвижны и способствуют процессу фазового разделения.

Из кривых дифференциально - термического (ДТА) анализа стекол видно, что синтезированные стекла (магниевого) отличаются высокими значениями температуры стеклования, изменяющимися в интервале 850-910 °С, а начало размягчения – 1025-1040 °С (рис.2а). Интенсивная стадия процесса кристаллизации стекол происходит выше 1040 °С, которая проявляется выраженным низкотемпературным экзотермическим эффектом на кривых ДТА. Значительный экзотермический эффект и максимальная кристаллизация стекла при 1200-1250 °С по данным РФА, соответствует выделению Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис.2б). Согласно диаграмме состояния исследованной системы, далее путь кристаллизации может продолжаться по прямой, показанной стрелкой на диаграмме (рис.1). Второй высокотемпературный экзотермический эффект на ДТА проявляется при 1330-1360 °С и соответствуют выделению метасиликата магния MgSiO<sub>3</sub>. Температурный интервал между первичной и основной кристаллическими фазами составляет ~60-140°С, что указывает в пользу двухступенчатой термообработки стекол для получения стеклокристалла мелкокристаллической структуры.

При синтезе ситаллов с низким значением ТКЛР необходимо не только выделять из стекла кристаллы с низкими значениями расширения, но и подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклообразная фаза также имела сравнительно низкое значение термического расширения. Следовательно, уменьшение  $\alpha$  (ТКЛР) ситалла (рис.3а) обусловлено уменьшением относительного объема остаточной стеклообразной матрицы и увеличением количества прочных связей Si-O-Mg в структуре.

Исследования ТКЛР и микротвердости от состава ситаллов, полученных при высокой температуре термообработки (900°С) стекол показали, что увеличение содержания в стекле SiO<sub>2</sub> и изменение соотношения боратной и силикатной составляющих способствуют образованию тонкокристаллической структуры, характерной для ситаллов. Увеличение соотношения в стеклокристалле MgSiO<sub>3</sub> / Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> способствует, по-видимому, более плотной упаковке пластинчатых и игольчатых кристаллов, обеспечивающей повышение значения микротвердости и понижение теплового расширения стеклокристаллов.

Отсутствие на кривой расширения стекла появления площадки при нагревании ниже температуры стеклования (рис.3 б.) указывает на отсутствие релаксационных процессов и микроликвации в стекле.

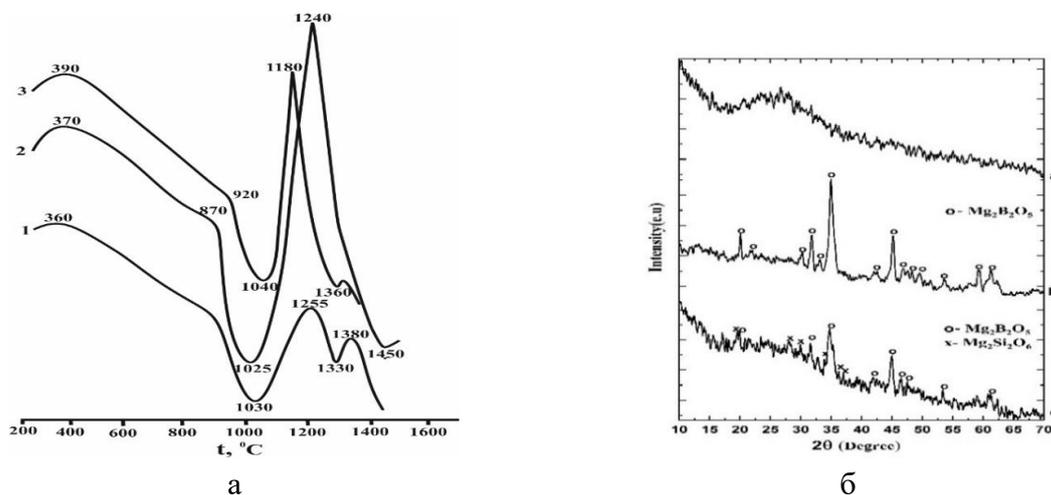


Рис.2. а) Термограммы стекол, по разрезу Mg (O<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,2</sub>)-50 мол.%, содержащих: 10, 20, 30 мол.% MgSiO<sub>3</sub>; б) Рентгенограммы продуктов термообработки стекла, содержащего 20 мол.% MgSiO<sub>3</sub> при 850, 1000, 1050 °С.

Появление изломов на кривых относительного удлинения стеклокристаллов объясняется как изменением микроструктуры вещества, формы и размеров кристаллов, так и полиморфным превращением при температуре около 600°C клиноэнстатита MgSiO<sub>3</sub> в энстатит.

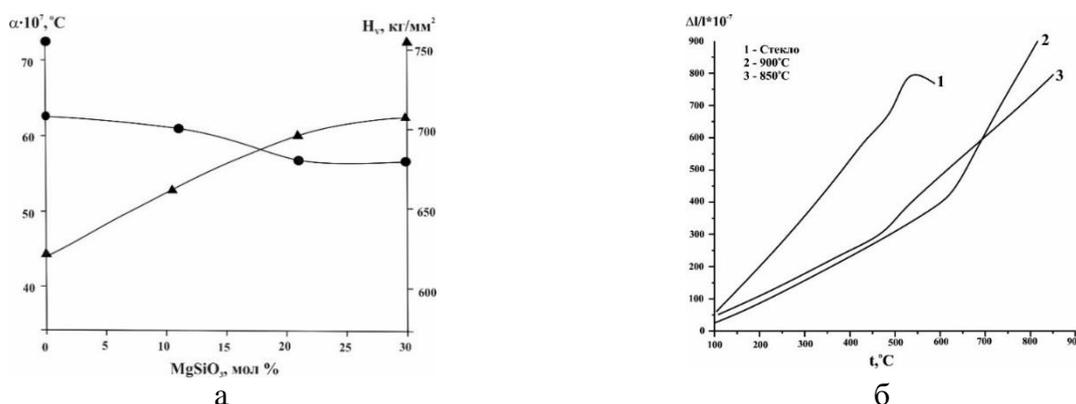


Рис.3. а) Зависимости ТКЛР (1) и  $H_v$  (2) ситаллов от состава. Термообработка при 900°C, 2ч; б) Относительные удлинения стекла, содержащего 20 мол.% MgSiO<sub>3</sub> и стеклокристалла: термообработка стекла при 850°C и 900°C, время выдержки 2 ч.

При модификационном переходе основные кристаллографические направления остаются неизменными, а изменяются только длина связи Mg – O, приводящие к увеличению термического расширения стеклокристалла. Повышение микротвердости стеклокристаллов с увеличением содержания MgSiO<sub>3</sub> в исходном стекле связано с увеличением концентрации в продуктах кристаллизации метасиликата магния, кристаллы которого совместно с боратной составляющей создают в объеме остаточного стекла пространственный каркас, способствующий увеличению значения микротвердости до 700 кг/мм<sup>2</sup>.

Таким образом, исследования влияния концентрации MgF<sub>2</sub> на микротвердость ситаллов показали, что введением фторида возможно регулировать соотношения выделившихся кристаллических фаз и величины микротвердости на 50 кгс/мм<sup>2</sup> и более. В области содержания 20-30 мол. % MgSiO<sub>3</sub> значения свойств αt и H<sub>v</sub> практически не меняются, что объясняется образованием единого боросиликатного каркаса стекла и вхождением тетраэдров В(О, F)<sub>4</sub> в пространственную сетку стекла. Следовательно, для увеличения объема кристалличности и повышения микротвердости материалов при

низкотемпературной кристаллизации, существенное значение имеет длительность процесса термообработки.

УДК 548.3

### СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И СЛОЖНОСТЬ АНТИПЕРОВСКИТОВ

Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
s.krivovichev@ksc.ru

**Аннотация.** Представлен обзор структур антиперовскитов с анализом их разнообразия и информационной сложности.

**Ключевые слова:** антиперовскиты, кристаллохимия, структурная сложность.

Антиперовскиты – соединения с перовскитоподобными структурами, в которых анионы и катионы меняются местами – представляют собой перспективные материалы с точки зрения самых разнообразных физических свойств [1]. В широком смысле под антиперовскитами подразумеваются структуры, построенные из анионоцентрированных октаэдров  $XA_6$ , способных к полимеризации посредством обобществления общих атомов металла А, находящихся в вершинах октаэдров. Аналитический обзор более 280 антиперовскитовых соединений позволил выделить 45 октаэдрических комплексов: 18 каркасов, 14 слоёв, 6 цепочек и 7 островных кластеров. Анализ топологии комплексов позволил сформулировать правила объединения анионоцентрированных октаэдров: (1) октаэдры  $XA_6$  могут объединяться по вершинам, ребрам и граням; (2) одна вершина (атом А) может принадлежать не более чем шести октаэдрам; (3) одно ребро может принадлежать не более чем трем октаэдрам. Ввиду большего объема октаэдра, правила топологии октаэдрических анионоцентрированных комплексов отличаются от таковых для анионоцентрированных тетраэдрических комплексов [2]. Средняя связность октаэдра в комплексе  $\langle s \rangle$ , определяемая как среднее число октаэдров, связанных с одним октаэдром в комплексе, коррелирует с отношением X:A, но практически не коррелирует с размерностью комплекса (числом измерений, в которых комплекс имеет бесконечное протяжение). Анализ топологической сложности комплексов на основе октаэдров  $XA_6$  с использованием информационно-теоретических оценок [3] показал, что наиболее сложными являются слои  $[N_8O_3A_{47}]$ , имеющие место в кристаллических структурах оксид-нитридов  $A_4[N_8O_3A_{47}](A'N_4)_{12}$  ( $A = Ca, Sr$ ;  $A' = Mo, W$ ) [4,5]. Полная топологическая сложность комплекса имеет положительную корреляцию с числом  $k'$  симметрично независимых октаэдров в антиперовскитовом мотиве. Наиболее распространенными антиперовскитами являются оксиды, субоксиды, нитриды, субнитриды, оксосоли и сложные галогениды.

#### Литература:

1. Wang Y., Zhang H., Zhu J., Lü X., Li S., Zou R., Zhao Y. Antiperovskites with Exceptional Functionalities // Adv. Mater. 2020. Vol. 32. P. 1905007.
2. Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.
3. Krivovichev S.V. Which Inorganic Structures are the Most Complex? // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 654–661.
4. Baker C.F., Barker M.G., Wilson C., Gregory D.H. New mixed alkaline-earth nitridomolybdate(vi) nitride oxides with anion-ordered sub-structures // Dalton Trans. 2004. P. 1298–1303.
5. Höhn P., Ludwig M., Kniep R. Die Kristallstrukturen der isotypen Erdalkalimetall-Nitridwolfram(VI)-Nitrid-Oxide  $Ca_{51}[WN_4]_{12}N_8O_3$  und  $Sr_{51}[WN_4]_{12}N_8O_3$  // Z. Naturforsch. 1997. Bd. 52b. S. 1349–1358.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-17-00038).*

УДК 541.135

## СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,  
ФИЦ КНЦ РАН, Анатимы, Россия  
s.kuznetsov@ksc.ru*

**Аннотация.** Электрохимическим синтезом в солевых расплавах получены новые соединения ниобия и тантала. Для ниобия типичными катодными продуктами являются низковалентные оксидные соединения ниобия, а для танталосодержащих расплавов - оксидные бронзы с различным типом кристаллической решетки.

**Ключевые слова:** субоксиды, оксиды ниобия, танталовые бронзы.

При электролизе солевых расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих  $K_2NbF_7$  и использовании анода из NbO помимо твердых растворов кислорода в ниобии и известных электропроводных оксидов NbO и NbO<sub>2</sub>, а также их смесей на катоде выделены и две ранее неизвестные оксидные фазы [1].

Первая фаза (NbO') – твердые растворы кислорода в монооксиде ниобия с разной степенью упорядочения вакансий в гранцентрированной решетке, перекрывающие по составу ( $1 < O/Nb < 1.7$ ) область существования Nb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>.

Область гомогенности второй фазы находится в пределах от NbO<sub>1.16</sub> до NbO<sub>1.32</sub>. Оксид получен в виде монокристаллов темно фиолетового цвета с алмазным блеском ( $\rho_x = 7.00$  г/см<sup>3</sup>). Установленная кристаллическая структура отвечает составу Nb<sub>4</sub>O<sub>5</sub> и относится к новому структурному типу оксидов ниобия, характеризуясь наличием сквозных каналов, параллельных оси четвертого порядка, в которых реализуется металлическая связь Nb-Nb, что отличает Nb<sub>4</sub>O<sub>5</sub> от всех известных оксидов ниобия. Параметры тетрагональной элементарной ячейки:  $a=6.651 \text{ \AA}$ ,  $c=4.814 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $P4_2/nmc$ .

В кристаллических структурах всех низших оксидов ниобия можно выделить общие структурные элементы – [NbO<sub>4</sub>]. Главным же условием катодной кристаллизации той или иной оксидной фазы является определенное соотношение между содержанием фторидных Nb(IV) и оксофторидных Nb(V) комплексов в расплаве.

Определено, что максимальная концентрация кислорода в кубических твердых растворах NbO<sub>x</sub>, полученных электролизом солевых расплавов (до 17 ат.%, т.е. до составов NbO<sub>x=0.17</sub>) многократно превышает все известные значения, для случаев получения твердых растворов методами нагревания Nb на воздухе (0.5-1.5 ат.% при 700-800 °С и не более 7 ат.% при 1700 °С. В электролитических кристаллах кислород внедряется в тетраэдрические поры ОЦК структуры Nb, объем которых в 4 раза меньше, чем объем октаэдрических пор, занимаемых кислородом при окислении с поверхности [2].

Среди продуктов электролиза расплава  $K_3NbOF_6$ -CsF идентифицирован ранее неизвестный субоксид Nb<sub>x</sub>O ( $x < 6$ ) нехарактерной для соединений ниобия ромбоэдрической структуры. При электролизе в этой же системе, а также в расплаве  $K_3NbOF_6$ -RbF впервые получен электрохимическим путем субоксид тетрагональной структуры Nb<sub>6</sub>O [1, 2].

Наиболее интересной, на наш взгляд, особенностью электролиза расплавов с KF и RbF как растворителями для  $K_3NbOF_6$  является катодное осаждение соединений низковалентного ниобия композитного типа «NbO»·n«MeF» (Me=K, Rb, n=1, 2). Здесь «NbO»-и «MeF» - слоевые фрагменты (атомные сетки) кубических структур NbO и MeF, чередующиеся в кристаллических решетках описываемых соединений вдоль оси четвертого порядка. Как нами установлено, общая химическая формула композитов  $Me_{2-x}Nb_4O_3(F,O)_3F$ , а кристаллохимическая формула (монокристалльный рентгеноструктурный анализ с использованием автодифрактометра Syntex P1)  $[Nb_4O_3(O,F)_2] [MeF] [(Me, \square)(Me,O)]$ , где  $\square$  – вакансия [1, 2].

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Несмотря на многочисленные исследования по химии тантала, до сих пор четко не доказано существование независимых форм монооксида тантала (TaO). Можно считать установленным фактом, что TaO образуется (часто в виде очень тонкого промежуточного слоя толщиной 2-30 нанометров) при окислении и электроокислении металлического тантала до Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в различных средах. На возможность получения монооксида тантала при высоких давлениях и температурах указано в ряде исследований.

В настоящей работе представлены результаты по получению монооксида тантала электрохимическим синтезом в оксогалогенидных расплавах. Электролитические процессы с получением катодных продуктов проводили в герметичном электролизере в гальваностатическом режиме. Ячейку – платиновый тигель (диаметром 30 мм и высотой 40 мм), помещали в цилиндрическую реторту из нержавеющей стали. Внутреннее пространство электролизера заполняли чистым аргоном. Анод (пластина тантала толщиной 3 мм) помещался на дно платинового тигля. Молибденовые стержни (диаметром 5 мм) использовали в качестве катодов. Каждую загрузку электролита (около 40 г) использовали один раз в цикле катодного осаждения продукта. Катодные продукты после охлаждения до комнатной температуры в атмосфере аргона выщелачивали 10%-ной соляной кислотой, промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, сушили на воздухе при 40°C.

Для идентификации катодных продуктов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с монохроматическим CuK<sub>α</sub> – излучением и скоростью съемки 0.25 град мин<sup>-1</sup>. Микроизображения катодных осадков после отмывки электролита получали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Показано, что при электролизе расплава CsCl-K<sub>3</sub>TaOF<sub>6</sub> монооксид тантала с ромбоэдрической кристаллической решеткой формируется на катоде в виде наноигол совместно с другими соединениями тантала. Установлено, что TaO может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температуре ниже 810 °C [3-5].

Для танталсодержащих расплавов (фториды щелочных металлов, содержащие оксофторидные соединения тантала) наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой:

K<sub>1-x</sub>TaO<sub>3</sub>, K<sub>6-x</sub>Ta<sub>10.8</sub>O<sub>30</sub> и K<sub>6</sub>Ta<sub>6.5</sub>O<sub>15+x</sub>F<sub>6+y</sub>, соответственно [2]. В структуре кубической бронзы K<sub>6</sub>Ta<sub>6+x</sub>O<sub>15</sub>F<sub>6</sub>(F, O)<sub>y</sub>, где  $x \leq 1$  и  $y \leq 3$  были установлены структурные дефекты замещения атомов K на гантели Ta-Ta, что свидетельствует о локальных центрах уплотнения этой перовскитоподобной структуры. В то же время в расплаве CsF при электросинтезе образуется соединение с общей формулой Cs<sup>n+</sup><sub>2+z</sub>O<sub>5+y</sub>F<sub>1-y</sub>, со структурой пирохлора [3, 5].

### Литература:

1. Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Кузнецов С.А., Калинин В.Т. Состав внешнесферных катионов как инструмент управления химическим и фазовым составом продуктов электрохимического синтеза в ниобийсодержащих расплавах // ДАН. 2002. Т. 382. № 1. С.66–70.
2. Kuznetsov S.A. // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc., 2013. P. 311–329.
3. Grinevitch V.V., Kuznetsov S.A., Arakcheeva A.V. Electrode and chemical reactions during electrodeposition of tantalum products in CsCl melt // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 6563–6571
4. Кузнецов С.А., Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Калинин В.Т. Электрохимический синтез наноигол монооксида тантала в солевых расплавах // ДАН. 2009. Т.428. № 2. С. 199–202.
5. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of nanomaterials in molten salts I. Synthesis of tantalum monoxide nanoneedles // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 14. P. H5145–H5149.

УДК 544.015.4:544.022.79:546.04:544.022.382

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОДНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

nemudry@solid.nsc.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрены причины формирования нанодоменной текстуры в допированных нестехиометрических перовскитах  $ABO_{3-\delta}$ , а также примеры их использования в качестве материалов для кислородпроницаемых мембран и катодов ТОТЭ.

**Ключевые слова:** перовскиты, сегнетоэластики, нанодомены, мембраны, ТОТЭ.

Нестехиометрические оксиды со смешанной кислородной и электронной проводимостью (СКЭП) являются перспективными материалами для создания кислородопроницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и т. д. [1]. Возможность использования СКЭП перовскитов в различных технологических процессах требует целенаправленной модификации их функциональных свойств, в том числе повышения устойчивости в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода и содержащей углекислый газ, подавления фазовых переходов, которые разрушают материалы в условиях эксплуатации и снижают потоки кислорода.

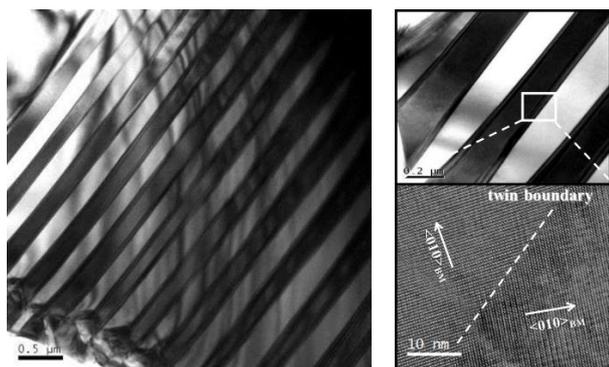


Рис. 1. Данные электронной микроскопии высокого разрешения, демонстрирующие регулярную доменную текстуру браунмиллерита  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ .

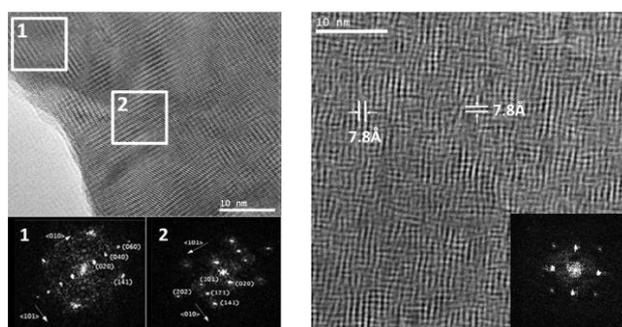


Рис. 2. Данные электронной микроскопии высокого разрешения и дифракционные картины, полученные БПФ, отмеченных областей для  $SrCo_{0.73}Fe_{0.2}Ta_{0.07}O_{2.58}$  (слева) и  $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$  (справа), демонстрирующие образование наноразмерных 90-градусных двойников со структурой ВМ.

Для целенаправленного воздействия на функциональные свойства СКЭП оксидов необходимо учитывать их принадлежность к классу сегнетоэластиков. Отличительной особенностью сегнетоэластиков является потеря элементов точечной симметрии при фазовом переходе из высокотемпературной высокосимметричной фазы в низкотемпературную низкосимметричную фазу, что, согласно принципу Кюри, приводит к доменизации их кристаллической решетки (Рис.1). Доменная структура сегнетоэластиков во многом определяет их уникальные свойства.

В работе показано, что допирование СКЭП перовскитов высокочargedными сегнетоактивными катионами Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) приводит к уменьшению размеров 90° двойников до наноразмеров (рис. 2). Это приводит к размытию фазовых переходов и

улучшению транспортных характеристик СКЭП перовскитов (Рис. 3).

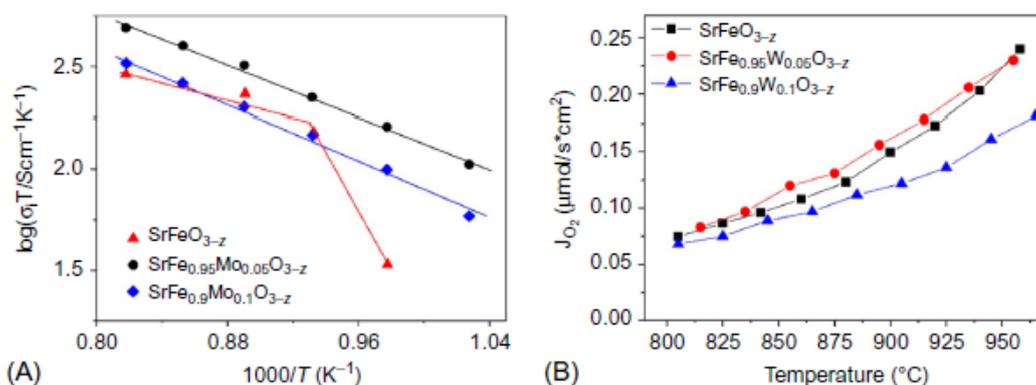


Рис. 3. (А) Аррениусовская зависимость ионной (кислородной) проводимости в перовскитах  $\text{SrFe}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ; (В) Температурные зависимости потоков кислорода через мембраны на основе  $\text{SrFe}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$

Другим механизмом наноструктурирования СКЭП перовскитов при допировании является когерентное прораствание доменов со структурой двойного перовскита в матрице кубического перовскита (endotactic growth) (Рис. 4) за счет локального упорядочения в В-подрешетке.

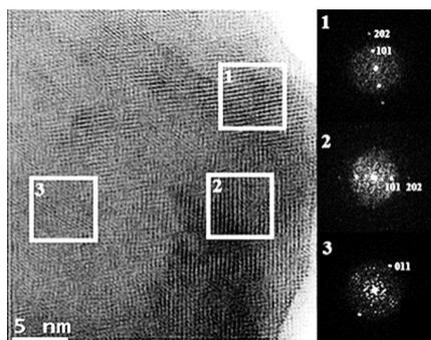


Рис. 4. Данные электронной микроскопии для перовскита BSCFM5 ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x=0.05$ ), демонстрирующие наличие наноразмерных доменов со структурой двойного перовскита (1, 2) в матрице кубического перовскита (3).

В обоих случаях формируется высокая плотность доменных границ, которые как было показано ранее [2], являются каналами облегченной диффузии оксид ионов.

В работе показано, что использование наноструктурированных СКЭП перовскитов с высокой плотностью доменных границ в качестве кислородпроницаемых мембранных материалов существенно повышает величину кислородных потоков. А введение в В-позиции высокозарядных катионов Nb/Ta (V) и Mo/W (VI) увеличивает их стабильность при низких  $p_{\text{O}_2}$  и в присутствии  $\text{CO}_2$ .

Исследование кинетики кислородного обмена наноструктурированных СКЭП перовскитов свидетельствует о более высоких скоростях поверхностного обмена  $R_0$  относительно традиционных материалов, используемых в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Микротрубчатые ТОТЭ, изготовленные с новыми катодными материалами демонстрируют более высокую пиковую мощность.

## Литература:

1. G. Chen, A. Feldhoff, A. Weidenkaff et al., Roadmap for sustainable mixed ionic-electronic conducting membranes// Adv. Funct. Mater. 2022. 32. 2105702.
2. A. Nemudry, E.L. Goldberg, M. Aguirre, M.Á. Alario-Franco. Solid State Sciences //2002. 4. 677.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-30051).*

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

УДК 666.1.001.5

## ВИТРИФИКАЦИЯ КАК КЛЮЧЕВОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ

Ожован М.И.

*Имперский колледж Лондона, Великобритания*

m.ojovan@imperial.ac.uk

**Аннотация.** Витрификация ядерных отходов используется в промышленных масштабах более пятидесяти лет. Боросиликатные и фосфатные стекла широко используются для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО), образующихся в результате переработки отработавшего ядерного топлива, а также низко- и средне-активных отходов (НСАО), таких как отходы эксплуатации атомных электростанций. атомные электростанции и исторические отходы.

**Ключевые слова:** витрификация; силикатные стекла; фосфатные стекла; ядерные отходы.

Витрификация ядерных отходов привлекательна технологической и композиционной гибкостью, позволяющей безопасно иммобилизовать опасные элементы с получением стеклообразного материала, характеризующегося высокой коррозионной стойкостью, механической и радиационной стойкостью, а также эффективно уменьшающего объем образующихся отходов. В таблице 1 приведены приблизительные составы стекол с ВАО.

**Таблица 1.** Составы стекол ВАО (мас. %) [1].

Страна	Установка	Состав
Бельгия	Pamela	70.7P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·7.1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·22.2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 52.7SiO <sub>2</sub> ·13.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4.6CaO·2.2MgO·5.9Na <sub>2</sub> O·18. 7Misc. <sup>1</sup>
Франция	AVM Marcoule	46.6SiO <sub>2</sub> ·14.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2.9Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4.1CaO·10.0Na <sub>2</sub> O·1 7.2 Misc.
Франция	AVH R7/T7 La Hague	54.9SiO <sub>2</sub> ·16.9B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4.9CaO·11.9Na <sub>2</sub> O·5.5 Misc.
Германия	Karlsruhe	60.0SiO <sub>2</sub> ·17.6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3.1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.3CaO·7.1Na <sub>2</sub> O·6.9 Misc.
Япония	Tokai Vitrification Facility	46.7SiO <sub>2</sub> ·14.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3.0CaO·9.6Na <sub>2</sub> O·21.4 Misc.
Индия	WIP Trombay	30.0SiO <sub>2</sub> ·20.0B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·25.0PbO·5.0Na <sub>2</sub> O·20.0 Misc.
Индия	AVS Tarapur	34.1SiO <sub>2</sub> ·6.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6.2TiO <sub>2</sub> ·0.2Na <sub>2</sub> O·9.3MnO·43.8 Misc.
Россия	EP500 PA “Маяк”	53.3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·15.8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·23.5Na <sub>2</sub> O·5.8Misc.
Великобритания	WVP Sellafield	47.2SiO <sub>2</sub> ·16.9B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4.8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.3MgO·8.4Na <sub>2</sub> O·17.4 Misc.
США	DWPF Savannah River	49.8SiO <sub>2</sub> ·8.0B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.0CaO·1.4MgO·8.7Na <sub>2</sub> O·27.1 Misc.
США	WVDP West Valley	45.8SiO <sub>2</sub> ·8.4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6.1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·11.4Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1.4MgO·9.1Na <sub>2</sub> O·1 7.8 Misc.
США	WTP Hanford	50.0SiO <sub>2</sub> ·20.0B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·25.0Na <sub>2</sub> O

<sup>1</sup> Mis., включая оксиды ВАО.

Прогресс в разработке прочных форм стеклообразных отходов и улучшении технологий остекловывания ядерных отходов обеспечивает ключевые решения, позволяющие широко и безопасно использовать ядерную энергию [2].

### Литература:

1. Ojovan, M.I. The Flow of Glasses and Glass-Liquid Transition under Electron Irradiation // Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 12120. <https://doi.org/10.3390/ijms241512120>
2. Ojovan, M.I.; Yudintsev, S.V. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation // Open Ceram. 2023, T. 14, 100355. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100355>.

УДК 661.882

### НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДИОКСИД ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА И ФОТОСОРБЦИИ

Ремпель А.А.

*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия  
rempel.imet@mail.ru*

**Аннотация.** В докладе будут представлены методы синтеза и модификации диоксида титана химическими, электрохимическими и механохимическими методами. Описаны атомистическая структура, наноструктура, морфология, полупроводниковые особенности, оптические характеристики и функциональные свойства полученных диоксидов титана. Рассмотрены области практического применения диоксида титана в катализе и металлургии.

**Ключевые слова:** диоксид титана, золь-гель, анодирование, высокоэнергетический разлом, наночастицы, нанотрубки, фотокатализаторы, фотосорбенты

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является нетоксичным, экологически безопасным, экономически доступным и эффективным функциональным материалом с широкой областью использования. В последние два десятилетия исследователей всего мира все больше и больше привлекает наноструктурированный  $\text{TiO}_2$  в связи с перспективой его использования в качестве фотокатализатора, фотосорбента, а также как материала для наноэлектроники и фотоники. Особое место  $\text{TiO}_2$  предназначается в зеленой химии при синтезе органических молекул для медицины. Много внимания в литературе уделяется нестехиометрическому диоксиду титана ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), поскольку аргументированно предполагается, что он, в отличие от стехиометрического  $\text{TiO}_2$ , поглощает видимый свет, в том числе большую часть солнечного света. В связи с этим, его использование в качестве фотокатализатора и фотосорбента будет преимущественным по сравнению со стехиометрическим, который не поглощает видимый свет. Преимущество возникает благодаря тому, что для работы стехиометрического  $\text{TiO}_2$  требуется освещение вредным для здоровья и энергетически дорогим ультрафиолетом, а для работы нестехиометрического диоксида титана  $\text{TiO}_{2-x}$  достаточно естественного солнечного света и-или искусственного видимого освещения.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20039).*

УДК 544.3

### НОВЫЙ ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСИЙ

Успенская И.А.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
ira@td.chem.msu.ru*

**Аннотация.** Представлен прототип нового отечественного программного комплекса (ПК) для расчетов фазовых и химических равновесий. Показаны основные отличия ПК от существующих зарубежных аналогов. В качестве иллюстраций возможностей разработанного программного продукта приведены примеры конкретных расчетов систем разной природы и компонентности.

**Ключевые слова:** программный комплекс, термодинамические модели, фазовые равновесия.

В современном материаловедении термодинамические расчеты активно используются как для подбора оптимальных условий получения новых материалов, так и для оценки их химической и термической устойчивости в процессе эксплуатации. Возможность

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

прогнозирования термодинамических свойств фаз многокомпонентных систем на основе систем меньшей размерности с последующим расчётом гомогенных и гетерогенных равновесий позволяет существенно сократить объем экспериментальных работ, которые ставятся при нехватке данных для параметризации моделей или для независимой проверки корректности получаемых оценок. Современные алгоритмы расчета равновесий достаточно однотипны и применимы для систем разной природы, поэтому при наличии единого программного ядра разные научные коллективы могут заниматься разработкой соответствующих баз данных в тех областях, которые им традиционно ближе (оксидные системы, металлические сплавы, солевые системы, органические и т.д.).

В августе 2022 г. на XXII-й Международной конференции по химической термодинамике в г. Казани (RCST-2022) было предложено создать консорциум для разработки российского программного обеспечения и единых баз данных для расчетов фазовых и химических равновесий. Эта идея получила поддержку как научно-образовательных организаций, так и представителей реального сектора экономики. В ноябре 2022 г. образование такого консорциума было официально оформлено постановлением Бюро ОХНМ РАН №71 от 25.11.2022.

Основная задача доклада – ознакомить профессиональное сообщество с текущими результатами реализации «дорожной карты» консорциума по разработке ПК.

В докладе представлены принципы организации и общая структура комплекса. Особое внимание уделено архитектуре баз данных (БД), основным требованиям к наполнению и синтаксису БД, форматам представления свойств индивидуальных веществ и фаз переменного состава, набору наиболее востребованных термодинамических моделей, так как ценность любого программного продукта определяется именно полнотой комплектации баз данных и многообразием моделей, «защитых» в ядро программного комплекса. Показаны основные отличия ПК от существующих зарубежных аналогов. Приведены примеры работы отдельных модулей, которые могут быть использованы автономно до завершения основной работы над ПК.

В качестве иллюстрации возможностей разработанного программного продукта приведены примеры конкретных расчетов систем разной природы и компонентности, в частности, оксидных, солевых и металлических.

*Работа выполнена частично при поддержке РНФ (проект № 23-13-00138).*

УДК 544

### **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЛЕВИТАЦИИ**

Ушаков С. В.

*Arizona State University, Tempe, AZ, 85287, USA*

*sushakov@asu.ed>*

**Аннотация.** Методы левитации позволяют избежать реакций с материалом контейнера при высокотемпературных исследованиях. Аэродинамическая левитация в комбинации с лазерным нагревом является наиболее распространенным методом для исследования оксидных систем. Использование акустической левитации оксидов расширяется благодаря новым разработкам, использующим дешевые и широкодоступные излучатели и открытое программное обеспечение. Электромагнитная левитация предоставляет нереализованные возможности для исследования неоксидных сверхвысокотемпературных материалов.

**Ключевые слова:** левитация, калориметрия, высокотемпературная дифракция

Аэродинамическая левитация и лазерный нагрев позволяют проводить структурные и термодинамические измерения при температурах, ограниченных только испарением образца.

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Аэродинамический левитатор с раздвижным соплом (рис. 1В) был использован для измерения энтальпии плавления оксидов при температурах выше 2000°C [1].

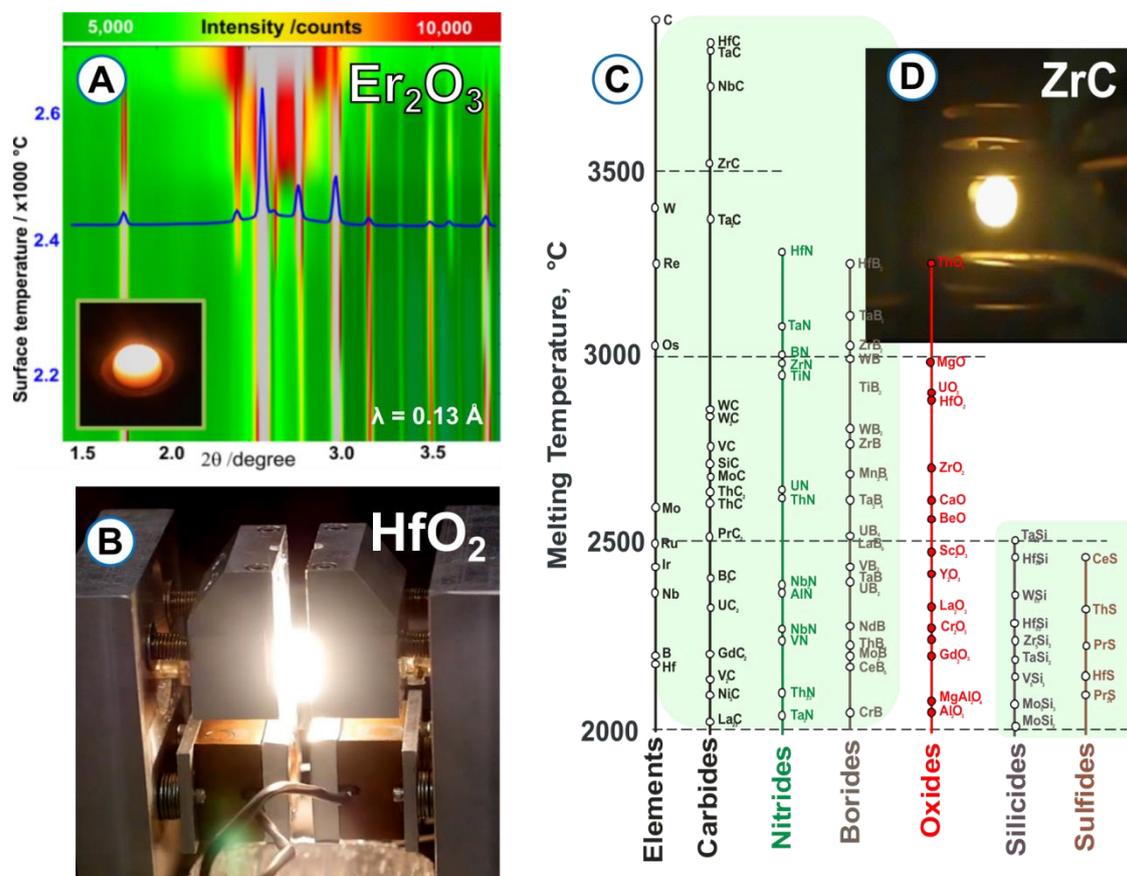


Рис. 1. Использование аэродинамической левитации с лазерным нагревом для терморентгенографии (А) и калориметрии методом сброса (В). За исключением оксидов, сверхвысокотемпературные материалы (С) являются проводниками или полупроводниками и могут быть исследованы с применением электромагнитной левитации (D).

Аэродинамические левитаторы были также разработаны для использования на установках синхротронной и нейтронной дифракции с целью исследования структуры расплавов оксидов. В течение последних 10 лет они применялись и для получения данных о термическом расширении и структуре кристаллических оксидов при температуре выше 2000°C [1-3].

Для аэродинамической левитации (АЛ) обычно используются сферические образцы 2-3 мм в диаметре, получаемые плавлением оксидов лазерным пучком на металлической подложке. Инфракрасное излучение на длине волны  $\text{CO}_2$  лазера (~10,6 микрон) на ~99% поглощается оксидами, но в основном отражается от поверхности металлов. Это позволяет использовать металлы с высокой теплопроводностью (медь и алюминий) для изготовления подложки для плавления оксидов и сопла для левитации. Образец в АЛ левитирует в потоке газа через коническое сопло и обычно нагревается лазером сверху, но охлаждается снизу левитационным газом. Это приводит к тепловым градиентам в левитирующем образце. При исследовании структур расплавов градиент температур частично компенсируется конвекцией. Градиент в твердых образцах частично компенсируется свободным вращением образца в газовом потоке, однако часто превышает 100°C в объеме образца над соплом, доступным для рентгеновского или нейтронного пучков.

В методе акустической левитации (АКЛ) образец левитирует в стоячей ультразвуковой волне в статическом газе. До недавнего времени метод АКЛ активно использовался только для жидкостей и образцов с низкой плотностью. Инструмент для аэроакустической левитации, комбинирующий оба метода, был разработан [4] и успешно

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

применён в ряде исследований оксидных материалов [5, 6], однако из-за сложности и высокой стоимости не получил распространения. АКЛ позволяющий левитировать образцы плотностью до  $6.5 \text{ г/см}^3$  без комбинации с АЛ, был разработан Марзо и др. [7] и получил широкое распространение благодаря открытой публикации программного обеспечения, списка компонентов, низкой стоимости и широкой доступности используемых излучателей.

За исключением оксидов, большинство материалов, плавящихся при температуре выше  $2000^\circ\text{C}$ , являются электрическими проводниками или полупроводниками и могут быть исследованы с применением электромагнитной левитации (ЭМЛ) (рис. 1С,D). ЭМЛ полупроводников реализуется после подогрева образца с помощью индукционного сусцептора или лазера. Метод электромагнитной левитации активно применялся ранее для высокотемпературной калориметрии металлов [8] и продолжает использоваться в нескольких лабораториях для измерения термодинамических и термодинамических свойств металлических расплавов [9]. Эти данные в основном отсутствуют для керамики при температуре выше  $2000^\circ\text{C}$ . Электромагнитная левитация не может быть осуществлена без индукционного нагрева. Для исследования кристаллизации металлических расплавов в ЭМЛ прибегают к компенсации индукционного нагрева охлаждением образца в потоке гелия.

Метод электростатической левитации (ЭСЛ) был разработан для левитации металлических сплавов без сопутствующего индукционного нагрева образца. Несмотря на то, что метод ЭСЛ осуществим только в высоком вакууме, намного сложнее и менее надежен по сравнению с электромагнитной левитацией, приборы ЭСЛ включены в оборудование для пользовательских программ на источниках нейтронов спалляции в США и планируются к применению на строящемся нейтронном источнике в Китае. В условиях земной гравитации, ЭСЛ неприменима к оксидам, однако группа из Японии продемонстрировала ЭСЛ редкоземельных оксидов на международной космической станции и провела измерения плотности и термического расширения их расплавов [10].

Для сверхвысокотемпературных исследований структуры и термодинамических свойств керамических материалов неизбежный индукционный нагрев в ЭМЛ полезен для снижения теплового градиента в образце. Для электропроводящей керамики ЭМЛ имеет следующие преимущества перед аэродинамической левитацией: *i)* индукционный нагрев в объеме образца снижает необходимую плотность мощности лазера для нагрева образца для достижения сверхвысоких температур, уменьшая температурный градиент, испарение и лазерную абляцию; *ii)* отсутствие охлаждения левитационным газом; *iii)* оптический доступ ко всему объему образца для дифракции, видеографии и пирометрии; *iv)* размер образца при плавлении не ограничен поверхностным натяжением; *v)* форма образца не ограничена сфероидом.

В отличие от электростатической левитации ЭМЛ более стабильна и применима как в вакууме, так и при повышенных давлениях. В настоящее время приборы ЭМЛ не включены в пользовательские программы на синхротронах и источниках нейтронов спалляции, однако гибридный ЭМЛ-АЛ гипербарический левитатор предлагается для строящегося в США нового нейтронного источника [11].

### Литература:

1. S. V. Ushakov, P. S. Maram, D. Kapush et al., Phase transformations in oxides above  $2000^\circ\text{C}$ : experimental technique development. *Adv. Appl. Ceram.* 117, s82-s89 (2018) <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1516267>.
2. Q.-J. Hong, S. V. Ushakov, D. Kapush et al., Combined computational and experimental investigation of high temperature thermodynamics and structure of cubic  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$ . *Scientific Reports* 8, 14962 (2018) <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32848-7>.
3. S. V. Ushakov, A. Navrotsky, R. J. K. Weber et al., Structure and thermal expansion of YSZ and  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Above  $1500^\circ\text{C}$  from Neutron Diffraction on Levitated Samples. *Journal of the American Ceramic Society* 98, 3381-3388 (2015) <https://doi.org/10.1111/jace.13767>.
4. P. C. Nordine, D. Merkle, J. Sickel et al., A levitation instrument for containerless study of molten materials. *Rev. Sci. Instrum.* 83, 125107/125101-125107/125114 (2012) <https://doi.org/10.1063/1.4770125>.
5. S. V. Ushakov, J. Niessen, D. G. Quirinale et al., Measurements of Density of Liquid Oxides with an Aero-Acoustic Levitator. *Materials* 14, 822 (2021) <https://doi.org/10.3390/ma14040822>.

6. R. Telle, F. Greffrath, R. Prieler, Direct observation of the liquid miscibility gap in the zirconia-silica system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 3995-4004 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.015>.
7. A. Marzo, A. Barnes, B. Drinkwater, TinyLev: A multi-emitter single-axis acoustic levitator. *Review of Scientific Instruments* 88, 085105 (2017) <https://doi.org/10.1063/1.4989995>.
8. M. G. Froberg, Thirty years of levitation melting calorimetry - a balance. *Thermochim. Acta* 337, 7-17 (1999) [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00159-8).
9. H. Fukuyama, M. Watanabe, M. Adachi, Recent studies on thermophysical properties of metallic alloys with PROSPECT: Excess properties to construct a solution model. *High Temperatures--High Pressures* 49, 197-210 (2020) <https://doi.org/10.32908/hthp.v49.851>.
10. T. Ishikawa, C. Koyama, H. Oda et al., Densities of liquid  $Tm_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ , and  $Lu_2O_3$  measured by an Electrostatic Levitation Furnace onboard the International Space Station. *Metals* 12, 1126 (2022) <https://doi.org/10.3390/met12071126>.
11. B. Haberl, D. G. Quirinale, C. W. Li et al., Multi-extreme conditions at the Second Target Station. *Review of Scientific Instruments* 93, 083907 (2022) <https://doi.org/10.1063/5.0093065>.

УДК 544

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$

Фабричная О.Б.

*Технический Университет Горная Академия Фрайберга, Германия*

*fabrich@ww.tu-freiberg.de*

**Аннотация.** Представлены результаты экспериментальных исследований (фазовые равновесия, калориметрические измерения) и рассчитанные фазовые диаграммы на основе термодинамического моделирования  $ZrO_2$  содержащих систем.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, калориметрия, термодинамическое моделирование.

Представлены результаты экспериментальных исследований (фазовые равновесия, калориметрические измерения) и рассчитанные фазовые диаграммы на основе термодинамического моделирования  $ZrO_2$  содержащих систем. Фазовые равновесия изучены методом уравнивания с последующим изучением образцов методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Температура фазовых превращений и плавления была определена методом дифференциально термического анализа (ДТА). После ДТА микроструктура образцов изучалась методом электронной микроскопии. Теплоемкость соединений измерена методом дифференциально сканирующей калориметрии.

На основании экспериментальных данных настоящей работы и данных из литературы получены самосогласованные термодинамические базы данных для систем  $ZrO_2$ - $Ln_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  (где  $Ln = La, Nd, Sm, Gd$ ),  $ZrO_2$ - $La_2O_3$ - $Gd_2O_3$  и  $ZrO_2$ - $Eu_2O_3$ - $Al_2O_3$  с использованием CALPHAD подхода [1]. В процессе создания баз данных были оптимизированы параметры бинарных и тройных систем с учетом экспериментальной информации о фазовых равновесиях и термодинамических величинах. Полученный набор термодинамических функций позволяет воспроизвести экспериментальные данные с минимальными отклонениями. Важную роль в получении самосогласованных термодинамических баз данных играет выбор модели описывающую зависимость энергии Гиббса от температуры, давления и состава. Для описания твердых растворов и соединений с областью гомогенности использовалась подрешеточная модель [2]. Подрешеточная модель позволяет принять во внимание кристаллическую структуру твердых фаз. Эта модель была успешно применялась для описания многих оксидных систем. Не все параметры являются независимыми. В оксидных системах учет взаимных реакций и условия электронейтральности позволяет сократить число оптимизируемых параметров. Энергия Гиббса жидкости описывалась частично ионной моделью с двумя подрешетками [2]. Эта модель позволяет одним уравнением описать металлическую, оксидную и полимерную жидкость.

Полученные термодинамические базы данных были использованы для расчета равновесных фазовых диаграмм, необходимых для понимания взаимодействия

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

металлических лопастей газовых турбин с теплозащитными покрытиями (ТЗП). В настоящее время в качестве ТЗП используется метастабильная тетрагональная фаза  $ZrO_2$  стабилизированная 8 масс. %  $Y_2O_3$ . В работе рассматриваются новые материалы позволяющие увеличить эффективность газовых турбин. Важным критерием является отсутствие реакции с  $Al_2O_3$ , который образуется в процессе работы турбины, высокая термическая устойчивость, низкая теплопроводность и коэффициент термического расширения близкий к  $Al_2O_3$ . В качестве новых материалов рассматриваются  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$  с добавками оксидов редкоземельных элементов, а также цирконаты редкоземельных элементов со структурой пироклора  $Ln_2Zr_2O_7$ . Долговечность ТЗП связана со стабильностью метастабильной тетрагональной фазы относительно бездиффузионного превращения в моноклинную фазу при охлаждении и при нагревании к распаду на равновесные фазы тетрагональную и кубическую. Были рассчитаны кривые бездиффузионного превращения и движущие силы перехода в равновесное состояние.

### Литература:

1. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational thermodynamics, the Calphad method. Cambridge UK.: Oxford University Press., 2007. 313 с.
2. Hillert M. Compound energy formalism // J. Alloys Comp. 2015. V. 320. №. 2. С.161-176.

*Работа выполнена при поддержке немецкого научного фонда (проект №\_SE 647/9-1).*

УДК 621.762+536.75

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИСТРУКТУРНЫХ ФАЗ ПРИ СОЧЕТАНИИ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ

Хейфец М.Л.<sup>1</sup>, Витязь П.А.<sup>2</sup>, Сеньют В.Т.<sup>2</sup>, Колмаков А.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладной физики НАН Беларуси,  
ул. Академическая, 16, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
ул. Академическая, 12, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Ленинский проспект, 49, г. Москва, 119334, Российская Федерация  
mlk-z@mail.ru

**Аннотация.** Показано, что диссипативная неравновесная физико-химическая система может стать хаотической, если размерность фазового пространства больше или равна трем. Хаос с малым числом степеней свободы, обусловлен чувствительной зависимостью от начальных условий траекторий на странном аттракторе. В результате рекомендовано, во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества при их диссипации, предоставлять системе менее трех степеней свободы.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, полиструктурные фазы, потоки энергии и вещества

Ввиду неравновесности процессов синтеза полиструктурных фаз, диаграммы состояния многофазных материалов носят метастабильный характер. Анализ диаграмм состояния особо усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченном объеме, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов.

Поэтому для изучения процессов синтеза материалов по диаграммам состояния целесообразно рассмотреть связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми полиструктурными фазами и определять рациональное число степеней свободы системы. Исследовать формирующиеся структуры и фазы, позволяет физико-

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

химический анализ систем по диаграммам – геометрическим образам соотношений: состав – свойство системы. Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н.С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия.

### Принцип непрерывности свойств физико-химической системы

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описываемые уравнением Гиббса:

$$\Phi = K + P - C,$$

где  $\Phi$  – число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и по термодинамическим свойствам;  $K$  – число компонентов, т.е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы;  $P$  – число переменных налагаемых полей;  $C$  – число степеней свободы, т.е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы.

Уравнение Гиббса получено для замкнутой, равновесной системы, исходя из того, что

$$E = e - T\varepsilon^* = const, \text{ или } W = h^* - T\varepsilon^* = const,$$

где  $E$  – свободная энергия системы;  $e$  – внутренняя энергия;  $T$  – абсолютная температура;  $\varepsilon^*$  – энтропия;  $W$  – термодинамический потенциал;  $h^*$  – энтальпия.

Эти условия выполнимы для открытой системы, когда дополнительные потоки энергии и вещества полностью рассеиваются диссипативными структурами. Функция диссипации  $\psi^* = T\sigma^* = Td\varepsilon^*/d\tau$  и производство  $\sigma^*$  энтропии вследствие второго начала термодинамики возрастают во времени  $\tau$ . Согласно фундаментальной теореме Пригожина – Гленсдорфа при эволюции к стационарному состоянию, системы с неизменяемыми краевыми условиями выполняют:  $d\sigma^* \leq 0$  – условие эволюции;  $d\sigma^* = 0$  – условие стационарности;  $\delta\sigma^* \geq 0$  – условие устойчивости. Следовательно, уравнение Гиббса применимо для открытых систем, при дополнительном условии, описывающим диссипацию энергии и вещества.

### Принцип соответствия модели физико-химической системе

Следуя принципу соответствия, представляя традиционно: компоненты  $K$  физико-химической системы – точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины  $B$  многогранника; переменные, налагаемые на систему поля  $P$ , – поверхностями или гранями  $\Gamma$  комплексов. Образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз  $\Phi$  линии соединения вершин  $B$  или пересечения граней  $\Gamma$  целесообразно обозначить ребрами  $P$  формируемого графа или многогранника.

Формирующийся геометрический образ можно рассматривать как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость – многоугольник – также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложим в плоскость и он состоит из связных кусков, общее число которых  $C_0$ , то граф разбивает плоскость на определенное число областей, граней  $\Gamma$ :

$$\Gamma = C_0 - B + P + 1.$$

Тогда для связного графа, начерченного на сфере ( $C_0 = 1$ ), справедливо равенство:

$$B + \Gamma - P = 2 = C_0 + 1 = X,$$

называемое формулой Эйлера. В частности, это соотношение справедливо для любого выпуклого многогранника. Число  $X$  называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий имеет многогранник. Количество дырок определяется соотношением  $d_0 = 1 - X/2$ .

Таким образом, между физико-химической системой произвольного, неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса:  $K + P - \Phi - C = 0$ , и диаграммой состояния – геометрическим образом – системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера:  $B + \Gamma - P - X = 0$ , существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы  $C$  системы как эйлеровы характеристики:  $X = C = C_0 + 1 = 2 - 2d_0$ .

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

### Анализ топологической модели физико-химической системы

Проведем анализ соответствия степеней свободы физико-химической системы числу связных кусков  $C_s$ , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок  $d_0$ , впадин и выступов графического образа в виде многогранника (рис. 1).

$C = 0$ : При отсутствии степеней свободы системы, число связных кусков  $C_s = -1$ , а количество дырок  $d_0 = 1$ . Это означает, что при  $C = 0$  в многограннике образуется сквозное отверстие, а связный граф единым куском может быть расположен на поверхности дырки (во внутренней полости: знак « $\leftarrow$ »). Следовательно, при  $C=0$  происходит смена рассматриваемых структурных уровней – переход от наружных к внутренним (вложенным) структурам.

$C = 1$ : При единственной степени свободы, число связных кусков отсутствует  $C_s = 0$ , т.е. поверхность вырождается в линию, а дырка превращается во впадину  $d_0 = 1/2$ .

$C = 2$ : Двум степеням свободы системы соответствует единый связный граф  $C_s = 1$ , расположенный на наружной поверхности, у которой нет ни впадин, ни выступов  $d_0 = 0$ , и описывающийся, согласно формуле Эйлера, выпуклым многогранником.

$C = 3$ : Третья степень свободы системы создает бифуркацию, раздвоение в системе и обеспечивает распад единого связного графа на два куска  $C_s = 2$  – два независимых состояния системы, это сопровождается образованием выступа на многограннике  $d_0 = -1/2$ .

$C = 4$ : Четвертая степень свободы обеспечивает распад графа на три куска  $C_s = 3$  – три различных состояния, что сопровождается образованием двух выступов. Это можно представить, как образование нового многогранника, насквозь пересекающего прежний  $d_0 = -1$ .

При  $C = 4$  два пересекающихся многогранника целесообразно рассматривать отдельно, так как их можно расцепить на независимые фигуры, в результате чего  $d_0 = -1$  стремится к  $d_0 = 0$  или к  $d_0 = 1$ , когда одна из фигур остается с дыркой. Происходит это путем соединения образовавшимся третьим двух кусков несвязных графов или путем разрыва и вырождения третьего куска. Структуры образующихся систем с  $C = 2$  по первому пути усложняются, но становятся аналогичными, а по второму упрощаются, но в общем случае различны. При отсутствии у системы степеней свободы образовавшаяся сквозная дырка  $d_0=1$  стремится захлопнуться  $d_0 = 0$ , аналогично предыдущему случаю  $d_0 = -1$ , а связный кусок из внутренней полости  $C_s = -1$  стремится перейти на наружную поверхность  $C_s = 1$ . Происходит это в силу того, что при  $C=2$  выпуклый многогранник обладает наивысшим порядком и, следовательно, система – максимальной устойчивостью ( $d\sigma^* \geq 0$ ), в отличие от квазиустойчивых состояний с  $C=0$  и  $C=4$ , при малых отклонениях из которых начинается процесс эволюции ( $d\sigma^* \leq 0$ ) к  $C=2$ .

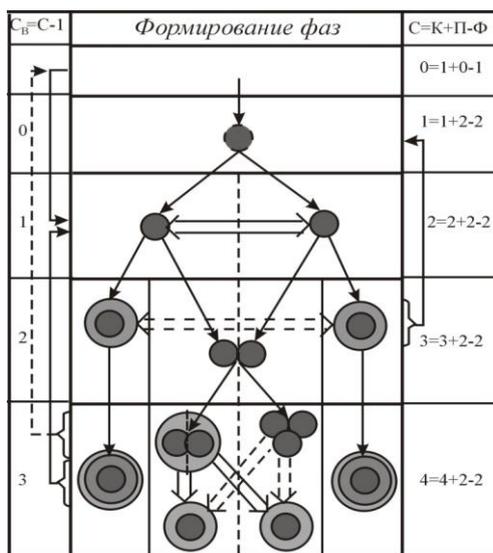


Рис. 1. Модель формирования фаз  $\Phi$  при увеличении числа степеней свободы  $C$  системы

При  $C = 3$  система стремится перейти в состояние с  $C = 1$  так, чтобы выступ на многограннике  $d_0 = -1/2$  превратился во впадину  $d_0 = 1/2$ , т.е. к эволюции ( $d\sigma^* \leq 0$ ), переходу из одного квазиустойчивого стационарного состояния в другое. При этом несмотря на то, что устойчивость системы повышается, как первое, так и второе состояние не обладают ею в достаточной мере (при которой  $\delta\sigma^* \geq 0$ ). Происходит этот переход путем слияния и вырождения двух несвязных кусков графа (т.е.  $C_g = 2$  превращается в  $C_g = 0$ ).

Обратный переход из состояния с  $C = 1$  в с  $C = 3$  возможен при определенных пороговых энергозатратах, но формирующиеся раздвоение и последующие бифуркации в системе могут привести ее в режим хаоса. Это возможно вследствие того, что даже смена состояний с  $C = 1$  на  $C = 3$ , при изменении выступа во впадину придает некоторую неопределенность геометрическому образу в результате потери жесткости многогранником.

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ), состояние системы рационально представить в виде аттрактора. ЧЗНУ требует размерности аттрактора  $C > 2$ . Вместе с тем, трехмерный поток в фазовом пространстве для того, чтобы обладать ЧЗНУ должен обеспечивать  $C < 3$ , так как в случае диссипативной системы объемы в фазовом пространстве со временем сокращаются. Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что в трехмерном фазовом пространстве приводит к  $C < 3$ . Аттрактор, который может представлять хаотический режим, должен быть таким, чтобы  $2 < C < 3$ . Аттракторы, удовлетворяющие  $2 < C < 3$ , существуют, они обладают нецелой фрактальной размерностью и называются странными.

УДК 536.37

### СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ И СВЕРХТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Шейндлин М.А.

*Институт высоких температур РАН, Москва, Россия*  
sheindlin@yandex.ru

**Аннотация.** Представлены методы исследования различных свойств веществ при температурах, достигающих 4500 К, применительно к сверхтугоплавким материалам или УНТС, основанные на лазерном нагреве. Приведены соответствующие экспериментальные данные.

**Ключевые слова:** лазерный нагрев, оптическая пирометрия, УНТС, карбиды, нитриды

Представленная работа является обзором нетрадиционных оригинальных методов измерения свойств высокотемпературных материалов, разработанных недавно в Лаборатории экстремальных тепловых воздействий Института высоких температур РАН.

В последние годы отмечается всплеск интереса к так называемым сверхтугоплавким керамикам или УНТС – Ultra High Temperature Ceramics. С каждым годом заметно растет число публикаций, связанных с синтезом и изготовлением материалов, на основе карбидов, диборидов, нитридов и различных смешанных систем, таких, например, как многокомпонентных эквимоллярных карбидов. Однако, несмотря на определенный прогресс в получении таких материалов остается вопрос о том, а как же ведут себя эти материалы в той области температур, для которой они предназначаются. Поскольку температура плавления некоторых тугоплавких карбидов, нитридов и их смесей – наиболее перспективных материалов для применения при очень высоких температурах - близка к области 4000 К, исследование их физических свойств вплоть до максимальных рабочих температур представляет собой серьезную проблему.

В Лаборатории экстремальных энергетических воздействий Института высоких температур РАН был разработан комплекс методов, основанных, в основном, на

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

использовании нагрева излучением мощных технологических лазеров, позволяющих исследовать различные сверхтугоплавкие вещества при температурах, вплоть до температуры плавления (рисунок 1). Некоторые свойства, например, состав пара при сублимации/испарении, оптические свойства, теплопроводность – удается измерить и для жидкой фазы. Особо следует отметить, что с помощью современных методов оптических измерений удастся уверенно фиксировать границы солидуса и ликвидуса для сверхтугоплавких неконгруэнтно-плавящихся систем. А реализация лазерного нагрева при высоком давлении, как инертного газа, так и азота позволило изучать плавление веществ как с высоким давлением пара в тройной точке (например, графит) так с высоким давлением паров при диссоциации для металлических нитридов IV и V групп. При этом оказалось, что различные свойства сверхтугоплавких а также графитовых материалов могут быть измерены с точностью, сравнимой с точностью, характерной для традиционных методов измерения при существенно более низких температурах.

В настоящем обзоре представлены некоторые экспериментальные результаты и современные методы измерения теплопроводности и теплового расширения вплоть до экстремально высоких температур [1,2], а также некоторые результаты по плавлению оксидов, а также по линиям солидуса и ликвидуса и эвтектическим температурам в системах Zr-C, TaC-C и Hf-C [3,4]. В [4] также представлены данные о спектральной излучательной способности жидкой и твердой фаз нескольких керамик УНТС вблизи их температур плавления.



Рис. 1. Разработанные методы для определения различных свойств УНТС

Применение лазерного нагрева для высокотемпературного испарения материалов в вакууме в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией позволило осуществить измерения в недостижимой ранее области высоких температур вплоть до 4500 К [5,6]. На рисунке 2 показана схема и общий вид соответствующей экспериментальной установки.

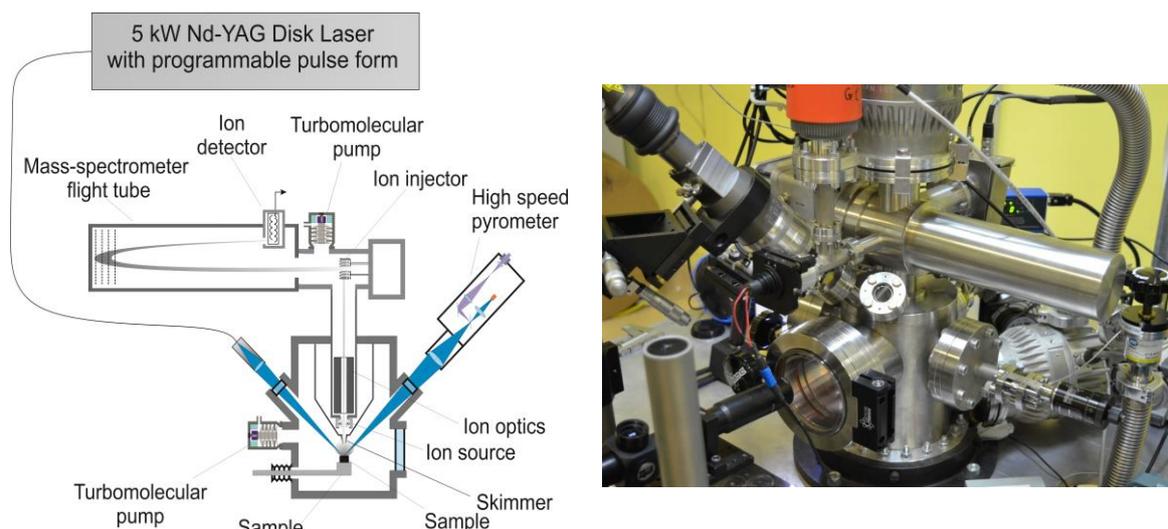


Рис. 2. Схема и общий вид установки с времяпролетным масс-спектрометром с лазерно-индуцированным испарением

Различные варианты применения лазерного нагрева позволяют решить практически все задачи исследования свойств УНТС. Однако применение поверхностного нагрева не позволяет получить данные по термодинамическим свойствам вещества в области плавления и в жидком состоянии. Для этого разработан метод изобарического импульсного нагрева электропроводных материалов током высокой плотности, с помощью которого недавно получены данные о поведении жидкого циркония вплоть до 5000 К. Здесь, как и в экспериментах по лазерному нагреву существенное внимание уделяется разработке методов высокоскоростной оптической пирометрии и, в частности, многоканальной пирометрии.

Особое значение при разработке и исследовании новых высокотемпературных керамик является изучение их поведения в условиях интенсивного нагрева в окислительной среде и в условиях высокоэнтальпийного газового потока. Соответствующая установка, позволяющая изучать высокотемпературное окисление карбидов [7] показана на рисунке 3.

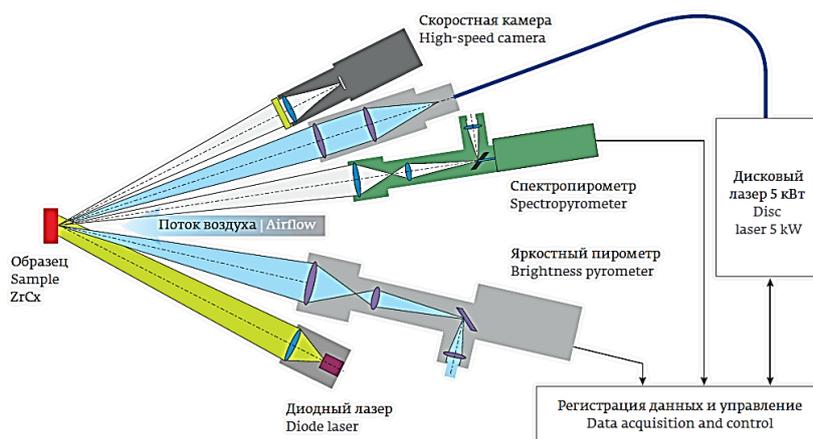


Рис. 3. Схема установки для изучения кинетики окисления высокотемпературных материалов

## Литература:

- 1.V. V. Lozanov, A. V. Utkin, A.A. Vasin, M.A. Sheindlin, N.I. Baklanova, Hot press assisted synthesis and thermophysical properties of iridium intermetallic compounds // *Thermochim. Acta.* 689 (2020) 178641. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2020.178641>.
- 2.A. A. Васин, С. В. Петухов, М. А. Шейндлин и Т. В. Бгашева, Термическое расширение нестехиометрического

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

---

- карбида циркония при температурах до 3200 К // Вестник объединенного института высоких температур Т 5, № 2, 2020 г, СС 4-7, DOI: 10.33849/2020201.
3. T. Bgasheva, T. Falyakhov, S. Petukhov, M. Sheindlin, A. Vasin, P. Vervikishko, Laser-pulse melting of calcium oxide and some peculiarities of its high-temperature behavior // *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 3461–3477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.17676>.
4. M. Sheindlin, T. Falyakhov, S. Petukhov, G. Valyano, A. Vasin, Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC<sub>x</sub>, HfC<sub>x</sub> and ZrC<sub>x</sub> carbides in the domain of their congruent melting point // *Adv. Appl. Ceram.* 117 (2018) s48–s55. <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1510819>.
5. A. Frolov, M. Sheindlin, Mass spectrometric study of the laser-produced carbon vapor up to 4500 K // *Carbon N. Y.* 196 (2022) 474–482. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2022.03.078>.
6. M. Sheindlin, A. Frolov, S. Petukhov, D. Bottomley, K. Masaki, D. Manara, D. Costa, Mass spectrometric study of the laser-evaporated Fe–Zr–O system up to 3300 K // *J. Am. Ceram. Soc.* 105 (2022) 2161–2170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.18185>.
7. М. А. Шейндлин, М. В. Брыкин, Т. В. Бгашева, А. А. Васин, П. С. Вервикишко, С. В. Петухов, А. М. Фролов, Сверхтугоплавкие карбиды при воздействии излучения мощного технологического лазера // *Фотоника*, том 16 № 2 2022, СС 142-155, DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.2.142.154

**ПРАКТИКУМ  
ПО ОБРАБОТКЕ ДАННЫХ  
ПОРОШКОВОЙ  
ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ  
АВТОРСКОГО  
ПРОГРАММНОГО  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ**

**ThetaToTensor и  
RietveldToTensor**

УДК 548.3

## ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ: ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ RietveldToTensor

Филатов С.К.<sup>1</sup>, Фирсова В.А.<sup>2</sup>, Волков С.Н.<sup>2,3</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФИЦ Кольский научный центр, Анатиты

filatovstanislav@gmail.com

**Ключевые слова:** терморентгеновская дифракция, термическое расширение, фазовые переходы, поликристаллы

Данные порошковой рентгеновской дифракции позволяют решать следующие задачи: определять качественный и количественный фазовый состав образцов, с использованием метода Ритвельда уточнять структурные параметры фаз, начиная от параметров элементарной ячейки вплоть до координат и параметров смещений атомов, заселенности позиций, вычислять длины и углы связей и др. Соответственно, используя дифракционные данные, полученные в переменных термодинамических условиях (температура, давление, химический состав), можно исследовать протекающие в веществе фазовые и химические превращения, эволюцию структурных параметров, строить фазовые диаграммы, рассчитывать тензор термического расширения, барического сжатия, композиционных (химических) деформаций и устанавливать основные закономерности формирования структуры вещества.

Этим задачам посвящен практикум по терморентгенографии – будут рассмотрены возможности применения программных комплексов для обработки больших массивов терморентгендифракционных данных. Программные комплексы ThetaToTensor-2013 и RietveldToTensor-2018 (правообладатель ИХС РАН) и TRX-Tensors-2019 (правообладатель СПбГУ) [1, 2] направлены на обработку больших массивов экспериментальных дифракционных данных, полученных при изменении различных термодинамических параметров; массивы являются исходными данными. Программы различаются методами обработки дифракционных данных и расчета параметров элементарной ячейки. В программе ThetaToTensor используется метод подбора профиля (profile fitting), в RietveldToTensor – метод Ритвельда. На завершающем этапе в программах реализован расчет тензора расширения и построение его 3D поверхности и главных сечений. Расчет основан на анализе температурных зависимостей параметров элементарной ячейки и проводится согласно формализму, описанному в [3, 4]. Формализм может быть использован для расчета коэффициентов сжимаемости или композиционных (химических) деформаций.

Практикум по программному обеспечению метода терморентгенографии будет проводиться под руководством авторов ПО молодежной командой ЛСХО ИХС РАН: к.г.-м.н. А.П. Шаблинским, к.х.н. Я.П. Бирюковым, к.г.-м.н. О.С. Шорец.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его поверхности // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. С. 505–509.
2. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К., Волков С.Н. RietveldToTensor: программа для обработки больших массивов порошковой рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 46–58.
3. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288.
4. Белоусов Р.И., Филатов С.К. Алгоритм расчета тензора и построение фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах // Физика и химия стекла. 207. Т. 33. С. 377–382.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-13-00317. Эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра “Рентгендифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ.*

**ФАЗОВЫЕ  
РАВНОВЕСИЯ  
ОКСИДНЫХ  
СИСТЕМ.  
ЭКСПЕРИМЕНТ И  
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

УДК 544.77:544.353.5:544.034.24

## НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ ПУЗЫРЬКОВ РАСТВОРЁННОГО ГАЗА В СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

Щёкин А.К., Кучма А.Е., Аксенова Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*e.aksenova@spbu.ru*

**Аннотация.** Исследованы закономерности роста газовых пузырьков в пересыщенном газом растворе с учетом сильного влияния вязких и капиллярных сил на давление в пузырьках. Описана динамика функции распределения по радиусам пузырьков до момента, когда зарождение новых пузырьков газа прекращается.

**Ключевые слова:** дегазация, пузырьки, нуклеация, диффузия, вязкость, лапласово давление.

Нуклеация пузырьков растворённого газа в сильновязких метастабильных жидкостях (зарождение микроскопических пузырьков критического размера) и последующий их рост могут быть желательными или нежелательными явлениями в зависимости от поставленных задач. Речь может идти об очистке раствора от ненужных газовых примесей, и тогда нуклеация обеспечивает механизм детектирования и удаления этих примесей. Также может быть нужным создание газожидкостных дисперсий с заданным распределением газовых пузырьков по размерам, или эффективное торможение роста крупных пузырьков, или, наоборот, способствование более быстрому их росту, приводящему к сильному набуханию раствора. В этом смысле теория образования и роста пузырьков в газопересыщенных растворах востребована во многих задачах фундаментальной науки и практических технологий. Примерами могут быть задачи, связанные с обеспечением интенсивного пенообразования в пищевых продуктах и напитках, задачи, направленные на предотвращение или снижение опасности эмболии в тканях и сосудах, задачи, обусловленные созданием высокопористых материалов из полимерных расплавов, задачи, возникающие при анализе механизма вулканических извержений через дегазацию пара воды из магмы. Основы теории образования и роста пузырьков в газопересыщенных растворах недавно были рассмотрены в двухкомпонентном и многокомпонентном случаях в работах [1,2]. В этих работах подчеркивалась важность высокой растворимости газа и его сильного пересыщения в исходном растворе как условий реализации режима быстрого автомодельного нестационарного диффузионного роста закритических пузырьков, сопровождаемого значительным набуханием всего раствора. Там же было показано, что при стационарном диффузионном росте газовых пузырьков, который устанавливается в случае низких пересыщений газа и его малой растворимости в жидкости, набухание раствора незначительно и находится в пределах нескольких процентов. В данном сообщении даётся ответ на вопрос о том, какую роль в росте газовых пузырьков и эволюции их распределения по размерам играют совместные эффекты капиллярности и вязкости, которые через давление внутри пузырька замедляют переход к стационарному или автомодельному режимам и даже могут вообще препятствовать их установлению на стадии нуклеации, делая скорость роста пузырьков существенно нестационарной [3]. Такая постановка задачи является новой. Представлено аналитическое и численное исследование диффузионного роста закритических пузырьков газа при дегазации пересыщенного газом раствора с учётом полномасштабного влияния вязких и капиллярных сил на внутреннее давление в пузырьках. В общем случае такой подход позволяет выяснить, как скорость роста закритических пузырьков зависит от пересыщения газа и его растворимости в растворе, его коэффициента диффузии в растворе, вязкости раствора, поверхностного натяжения на границе пузырёк – раствор, и проследить, как эта скорость изменяется от нуля для критических пузырьков при неустойчивом равновесии с раствором к достаточно большому значению для крупных закритических пузырьков, и как она соотносится со скоростями роста пузырьков в стационарном и

автомодельном режимах диффузии. Получены [4] аналитические формулы для скорости роста малых пузырьков газа, лишь немного превосходящих критический размер, при сильной вязкости раствора  $\eta > 10^2$  Па·с и полном учёте капиллярного давления в пузырьках. Также получены асимптотические формулы для случая малой вязкости  $\eta < 1$  Па·с и малых радиусов пузырьков и формулы для скорости роста пузырьков большого радиуса, для которых чем больше вязкость  $\eta$ , тем больше нижняя граница радиусов, где эти формулы применимы. Наконец, мы численно оценили совместное влияние вязких и капиллярных сил на скорость роста газового пузырька при любом радиусе закритического пузырька в диапазоне вязкостей от  $\eta = 0.1$  Па·с до  $\eta = 10^5$  Па·с пересыщенного по газу раствора и подтвердили все асимптотические аналитические результаты. Наблюдаемое сильное влияние вязкости приводит к тому, что при достаточно малых размерах пузырьков скорость роста превышает скорость стационарного диффузионного роста, а при достаточно больших размерах пузырьков скорость роста далека от достижения своего максимума, связанного с автомодельным режимом диффузионного роста. Заметим, что при численных расчётах мы считали пересыщение газа и вязкость раствора фиксированными, в то время как в закрытых системах при значительном увеличении числа и размеров закритических пузырьков пересыщение газа будет уменьшаться, а эффективная вязкость увеличится. Конечно, есть влияние и других параметров раствора, в том числе температуры раствора, растворимости газа, поверхностного натяжения на границе жидкость – газ, но наше исследование было сосредоточено на роли вязкости. Кроме того, следует отметить ещё одно обстоятельство. В выполненных численных расчётах для различных значений вязкости раствора значение коэффициента диффузии молекул газа в растворе полагалось одинаковым. Хорошо известно, что коэффициент диффузии примеси связан с вязкостью раствора флуктуационно-диссипативной теоремой. В частности, формулу Эйнштейна – Стокса можно использовать как приближённое соотношение, которое предсказывает, что произведение коэффициента диффузии и вязкости постоянно при фиксированных других параметрах. Поэтому полученные численные результаты для скорости роста закритических пузырьков носят иллюстративный характер и демонстрируют лишь общий характер влияния вязкости раствора на динамику роста газовых пузырей. При детальном расчётах для конкретных систем и условий необходимо использовать дополнительную информацию о связи коэффициента диффузии частиц газа и вязкости раствора конкретного состава.

Наш анализ индивидуальных скоростей роста газовых пузырьков при дегазации в вязком пересыщенном по газу растворе при высоких начальных пересыщениях и растворимости газа был распространён на анализ динамики всего ансамбля растущих газовых пузырьков. Было показано [3,5], что капиллярные и вязкие эффекты могут заметно влиять на функцию распределения закритических пузырьков газа при дегазации раствора на стадии нуклеации, и дано описание механизма такого влияния. В частности, увеличение вязкости раствора обеспечивает замедление роста пузырьков максимального и среднего размера, а также скорости роста коэффициента распухания всего раствора. При увеличении вязкости раствора на пять десятичных порядков при фиксированном коэффициенте диффузии вязкость оказывает демпфирующее влияние на скорость роста среднего радиуса пузырька и скорость распухания в два раза и, соответственно, вдвое увеличивает время стадии нуклеации. Учет обратной связи между коэффициентом диффузии и вязкостью позволил найти гораздо более сильное торможение на десятичный порядок при изменении вязкости раствора на три десятичных порядка. Тем не менее несмотря на то, что автомодельная теория диффузионного роста пузырька [1,2] не может быть непосредственно применена при большой вязкости и полном учёте капиллярных сил, многие её качественные черты сохраняются.

Полученные результаты позволяют рассматривать любую конкретную систему, для которой физико-химические параметры, такие как растворимость газа, поверхностное натяжение, коэффициенты диффузии и вязкости, скорость нуклеации и работа образования пузырька, являются термодинамически и кинетически самосогласованными. В настоящее

время такой набор значений параметров может быть получен только экспериментально, для термодинамической и кинетической теории дегазации растворов остаётся широкое поле деятельности.

### Литература:

1. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova, D.S. Nucleation Stage of Multicomponent Bubbles of Gases Dissolved in a Decompressed Liquid// J. Chem.Phys. 2018. V.148. n.234103.
2. Shchekin A.K., Kuchma A.E. The Kinetic Theory for the Stage of Homogeneous Nucleation of Multicomponent Droplets and Bubbles: New Results// Colloid J. 2020. V. 82. P. 217-244.
3. Kuchma A.E., Shchekin A.K. Regularities of Non-Stationary Diffusion Growth of Overcritical Gas Bubbles and Kinetics of Bubble Distribution in Presence of Capillary and Viscous Forces// J. Chem. Phys. 2021. V. 154. n. 144101.
4. Shchekin A.K., Kuchma A.E., Aksenova E.V. Effects of Viscous and Capillary Forces on the Growth Rates of Gas Bubbles in Supersaturated Liquid–Gas Solutions// Physica A 2023. V. 609. n.128303.
5. Shchekin A.K., Kuchma A.E., Aksenova E.V. The Effects of Viscosity and Capillarity on Nonequilibrium Distribution of Gas Bubbles in Swelling Liquid–Gas Solution// Colloids and Interfaces. 2023. V. 7(2). n. 39.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00151,  
<https://rscf.ru/project/22-13-00151/>*

УДК 544.43

### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ

Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
irina.zvereva@spbu.ru*

**Аннотация.** В докладе будет рассмотрен структурно-химический механизм образования перовскитоподобных структур, построенных по блочному типу из слоев разных структурных типов и взаимосвязь катионного упорядочения с термической устойчивостью.

**Ключевые слова:** слоистые перовскитоподобные оксиды, устойчивость, механизм образования, упорядочение катионов,

Перовскитоподобные слоистые оксиды, представляющие большой интерес с точки зрения широкого спектра их функциональных свойств (магнитных, электрических, каталитических и фотокаталитических), которые интенсивно изучаются и уже нашли применение в различных областях науки и техники. Вместе с тем поиск новых материалов на основе перовскитоподобных слоистых структур сталкивается с трудностями синтеза однофазных образцов, а их применение – с неустойчивостью и возможным дрейфом практически значимых свойств. Все это определяет важность информации о механизме формирования слоистых структур, построенных по блочному типу, пределов их термической и химической устойчивости.

На примере оксидов, относящихся к фазам Раддлсдена-Поппера, рассмотрен структурно-химический механизм формирования и распада перовскитоподобных структур, построенных по блочному типу из слоев разных структурных типов (перовскита Р и каменной соли RS). Выявление промежуточных стадий и промежуточных продуктов, позволило установить, что образование оксидов  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , имеющих перовскитоподобную структуру  $\text{P}_2/\text{RS}$ , идет через формирование фаз более простых структурных типов  $\text{P}/\text{RS}$  ( $\text{LnSrAlO}_4$ ) и  $\text{P}$  ( $\text{LnAlO}_3$ ), если последний оказывается устойчивым при температуре синтеза. В случае неустойчивости структуры перовскита происходит качественное изменение механизма (рис.1).

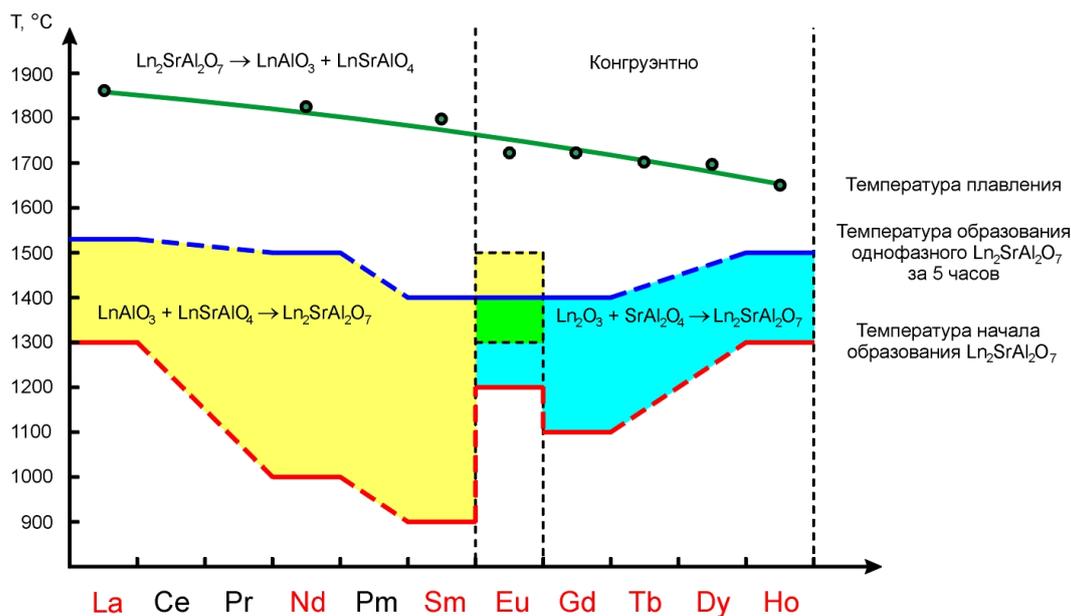


Рис. 1. Механизм образования, температуры и характер плавления слоистых алюминатов  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  в ряду лантаноидов.

В первой половине ряда (La – Sm) при формировании  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  промежуточными продуктами являются соединения  $\text{LnAlO}_3$  и  $\text{LnSrAlO}_4$ , и скорость реакции монотонно возрастает, а температура синтеза уменьшается. Во второй половине ряда (Gd – Ho) механизм формирования оксидов меняется – образование идет через  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Механизм формирования оксида  $\text{Eu}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  зависит от температуры и является переходным.

Устойчивость соединений  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  зависит от позиционного распределения катионов РЗЭ и ЩЗЭ по двум неэквивалентным позициям. Показано, что позиционное упорядочение катионов в перовскитоподобных слоистых структурах с гетеровалентно-стехиометрическим изоморфизмом атомов способно эффективно снижать вероятность образования в кристалле равновесных флуктуаций состава, которые могут быть прекурсором выделения фазы перовскита. В соединениях  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  возникновение позиционного упорядочения уменьшает вероятность появления в слое перовскита локальных областей, обогащенных катионами лантаноида и способных дестабилизировать слоистую структуру  $\text{P}_2/\text{RS}$ . Обогащение слоя каменной соли катионами лантаноида приводит к стабилизации слоистой структуры и отражается на характере плавления (Рис.1).

Особое внимание в докладе будет уделено процессам формирования полностью катион-упорядоченных оксидов  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{PЗЭ}, \text{A} = \text{ЩЗЭ}, \text{H}$ ) (Рис.2) и их органико-неорганических гибридов, перспективных для получения водорода энергосберегающим и экологически чистым фотокаталитическим методом из водно-органических растворов, включая продукты переработки биомассы [1]. Обнаружено, что формирование перовскитоподобных трехслойных структур (структурный тип  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) происходит через промежуточные продукты, которые также имеют однослойную перовскитоподобную структуру (структурный тип  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ). Мобильность катионов ЩЗЭ в межслоевом пространстве между блоками перовскита объясняет неустойчивость этих соединений в кислых растворах и участие их протонированных форм в реакциях взаимодействия с органическими основаниями и спиртами по механизму интеркаляции и графтинга [2].

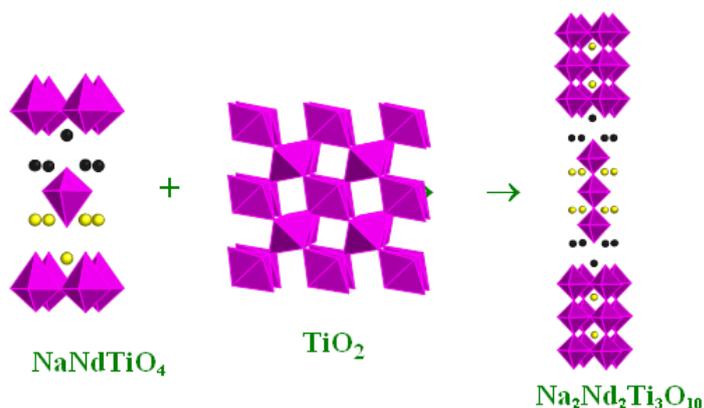


Рис.2. Структурно-химическое уравнение реакции образования  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

### Литература:

1. Kurnosenko S.A et al. Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Glucose and Xylose over Layered Perovskite-like Oxides  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  and Their Inorganic-Organic Derivatives // *Nanomaterials*. 2022. Vol.12 №15 Art.2717
2. Kurnosenko S.A. et al. Photocatalytic Activity of n-Alkylamine and n-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-like Titanates  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (Ln = La, Nd) in the Reaction of Hydrogen Production From an Aqueous Solution of Methanol // *Catalysts*. 2021. Vol.11 №11 Art.1279.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-13-00184).*

УДК 536.422.1

### СОСТАВ ПАРОВАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД ОКСИДАМИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Казенас Е.К.<sup>1</sup>, Андреева Н.А.<sup>1</sup>, Астахова Г.К.<sup>1</sup>, Волченкова В.А.<sup>1</sup>, Овчинникова О.А.<sup>1</sup>,

Пенкина Т.Н.<sup>1</sup>, Смирнова В.Б.<sup>1</sup>, Фомина А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, Россия*  
ekazenas@imet.ac.ru

**Аннотация.** Приведены сравнительные характеристики по процессам испарения оксидов химических элементов таблицы Менделеева.

**Ключевые слова:** оксиды, состав пара, масс-спектрометрия.

Процессам испарения неорганических веществ посвящен ряд монографий [1-5].

Оксиды щелочных металлов при испарении преимущественно диссоциируют и образуют в парах молекулы кислорода и атомы металла; содержание кислородных соединений металла в паре, за исключением оксида лития, незначительно. Прочность газообразных молекул  $\text{MO}_{(г)}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_{(г)}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_{2(г)}$  уменьшается при переходе от лития к натрию, затем возрастает от натрия через калий и рубидий к цезию.

Из оксидов щелочноземельных металлов только оксид бария испаряется в виде молекул практически без диссоциации. Оксиды магния, кальция и стронция почти полностью диссоциируют, а оксид бериллия наряду с диссоциацией образует в парах сложные полимеры. Содержание недиссоциированных молекул оксидов увеличивается в ряду от магния к барию в одну сторону и от магния к бериллию в другую сторону.

Из оксидов ШВ подгруппы только оксид бора испаряется без диссоциации в виде молекул  $\text{B}_2\text{O}_{3(г)}$ . Оксид алюминия испаряется с диссоциацией на  $\text{Al}_{(г)}$  и  $\text{O}_{(г)}$ , суммарное содержание которых в паре составляет ~92 %. Оксидных молекул алюминия в паре содержится ~8 % в виде  $\text{AlO}_{(г)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_{(г)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_{2(г)}$ . Оксиды галлия, индия и таллия при

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

нагревании диссоциируют на  $M_2O_{(r)}$  и  $O_{(r)}$ . Для газообразных молекул  $M_2O_{(r)}$  в ряду от алюминия до таллия найдена определенная закономерность, а именно уменьшение их теплоты атомизации и увеличение теплоты образования данных молекул.

При испарении диоксидов IVB подгруппы ( $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$ ) в основном идет процесс диспропорционирования с образованием в паре  $MO_{(r)}$  и  $O_{2(r)}$  до 90-99% в ряду от кремния к олову. Содержание газообразных молекул  $MO_{2(r)}$  (где  $M=Si, Ge, Sn$ ) уменьшается в этом ряду от 3 % для  $SiO_{2(r)}$  до 0,003% для  $SnO_{2(r)}$ , причем с увеличением температуры доля молекул  $MO_{2(r)}$  для оксидов  $Si, Ge, Sn$  растет. При испарении  $MO_{(r)}$  или смеси  $MO_{2(r)} + M_{(r)}$  (где  $M= Si, Ge, Sn, Pb$ ) идут процессы образования полимерных молекул, содержание которых от кремния к свинцу увеличивается.

Оксиды VB подгруппы (фосфор, мышьяк, сурьма) испаряются в виде димерных молекул  $P_4O_{10(r)}$ ,  $As_4O_{6(r)}$ ,  $Sb_4O_{6(r)}$ , оксид же висмута в основном диссоциирует на  $Bi_{(r)}$  и  $O_{(r)}$ , а также образует пар сложного состава из газообразных оксидов, содержание которых превышает 20% по сравнению с количеством молекул кислорода и атомарного висмута. Скорость испарения в ряду от оксида висмута к оксиду фосфора увеличивается, т.е. наблюдается та же закономерность, что и при испарении чистых металлов VB подгруппы.

Оксиды VIB подгруппы (сера, селен, теллур, полоний) испаряются в основном в виде  $MO_{2(r)}$  или  $MO_{3(r)}$ , диоксид теллура наряду с испарением в виде молекул  $TeO_{2(r)}$ ,  $Te_2O_{4(r)}$ ,  $Te_2O_{2(r)}$ , диссоциирует на  $Te_{2(r)}$ ,  $O_{2(r)}$ ,  $TeO_{(r)}$ .

Оксиды металлов IA и ПА подгрупп (медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть) почти полностью диссоциируют. Только над оксидами цинка и кадмия найдены молекулы  $ZnO_{(r)}$  и  $CdO_{(r)}$  на уровне  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  %. Оксиды серебра имеют большую скорость диссоциации (на три порядка), чем соответствующие оксиды меди. Такая же закономерность наблюдается и во ПА подгруппе, где скорость диссоциации увеличивается в ряду:  $ZnO, CdO, HgO$ , что указывает на убывание термической стойкости оксидов в этом ряду.

Оксиды IIIA подгруппы, как оксиды лантаноидов, в парах образуют в основном соответствующие монооксиды, атомарный кислород и атомы металла.

Оксиды VIA и VA подгрупп ( $TiO_2, ZrO_2, HfO_2, V_2O_3, VO, NbO, NbO_2, Ta_2O_5$ ) испаряются в виде моно- и диоксидов. Лишь в парогазовой фазе над пентаоксидом ванадия, хотя и в незначительных количествах, образуются сложные полимерные оксиды.

Процесс испарения триоксидов VIA подгруппы характеризуются образованием в парах сложных полимерных молекул, практически без диссоциации. Оксиды марганца, относящиеся к VIIA подгруппе полностью, последовательно от высшего к низшему, диссоциируют. Для оксидов рения характерен процесс диспропорционирования с образованием в парах гепта- и триоксида.

При испарении триады оксидов VIIIA подгруппы (железо, кобальт, никель) характерен в основном процесс диссоциации высшего оксида последовательно к низшему. В парогазовой фазе над  $FeO_{(r)}, CoO_{(r)}, NiO_{(r)}$ , содержание которых уменьшается в этом ряду; на это указывает и их энергия диссоциации.

При испарении диоксидов иридия, платины, рутения, полутораоксида родия, оксида палладия происходит их полная диссоциация до  $\sim 1000$  К; испарение диоксида осмия ведет к образованию в паре только его тетраоксида. При нагревании металлов платиновой группы в атмосфере кислорода при  $\sim 2000$  К в паре найдены газообразные оксиды (от моно-до тетраоксида). Диоксиды актиноидов испаряются в основном в виде ди- и монооксидов.

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица. Состав парогововой фазы над оксидами химических элементов периодической таблицы

Периоды	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
2	3 Li, O <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O, LiO, Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Li <sub>3</sub> O	4 Be, O, Be <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , Be <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , BeO, Be <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , Be <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Be <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	5 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,	6 CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , O	7 NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	8 O, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	9	10		
3	11 Na, O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, NaO Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12 Mg, O <sub>2</sub> , MgO, O	13 Al, O, AlO, Al <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 SiO, SiO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , O, Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15 P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	16 SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O, S <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , S <sub>4</sub> , S <sub>8</sub>	17	18		
4	19 K, O <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, KO, K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 Ca, O <sub>2</sub> , CaO, O	21 ScO, Sc, O	22 TiO, TiO <sub>2</sub> Ti, O	23 O <sub>2</sub> , V <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , V <sub>6</sub> O <sub>12</sub> , V <sub>6</sub> O <sub>14</sub> , V <sub>4</sub> O <sub>8</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , VO <sub>2</sub> , VO	24 Cr <sub>n</sub> O <sub>3n</sub> (n=1÷5), Cr, CrO <sub>2</sub> , O, CrO, CrO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	25 O <sub>2</sub> , Mn, MnO	26 O <sub>2</sub> , Fe, FeO	27 O <sub>2</sub> , Co, CoO	28 O <sub>2</sub> , Ni, NiO
	29 O <sub>2</sub> , Cu	30 Zn, O <sub>2</sub> , ZnO	31 Ga <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , GaO, Ga, Ga <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	32 GeO, O <sub>2</sub> , Ge <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Ge <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	33 As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , O <sub>2</sub>	34 SeO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Se <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , SeO <sub>3</sub> , SeO	35	36		
5	37 Rb, O <sub>2</sub> , RbO, Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Rb <sub>2</sub> O	38 Sr, O <sub>2</sub> , SrO, O	39 YO, Y, O	40 ZrO, ZrO <sub>2</sub>	41 NbO <sub>2</sub> , NbO, O	42 Mo <sub>n</sub> O <sub>3n</sub> (n=1÷5), MoO <sub>2</sub>	43	44 O <sub>2</sub> , RuO <sub>3</sub> , RuO <sub>4</sub>	45 O <sub>2</sub> , Rh, RhO, RhO <sub>2</sub>	46 O <sub>2</sub> , Pd, PdO
	47 O <sub>2</sub> , Ag	48 Cd, O <sub>2</sub> , CdO	49 In <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , In, In <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , InO	50 SnO, O <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Sn <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , Sn <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	51 SbO, Sb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Sb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52 TeO <sub>2</sub> , TeO, Te <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Te <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Te <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , Te <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , Te <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , Te <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	53	54		
6	55 Cs, O <sub>2</sub> , Cs <sub>2</sub> O, O, CsO, Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	56 BaO, Ba <sub>2</sub> O, Ba, Ba <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57 LaO, La, O	72 HfO, HfO <sub>2</sub>	73 TaO <sub>2</sub> , TaO	74 W <sub>n</sub> O <sub>3n</sub> (n=1÷5), W <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	75 ReO <sub>3</sub> , Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	76 OsO <sub>4</sub> , OsO <sub>3</sub>	77 O <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , IrO <sub>3</sub>	78 O <sub>2</sub> , Pt, PtO, PtO <sub>2</sub>
	79 Hg, O <sub>2</sub>	80	81 O <sub>2</sub> , Tl, Tl <sub>2</sub> O	82 Pb <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , PbO, Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Pb <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , Pb <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ,	83 Bi <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , Bi <sub>2</sub> , Bi <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , Bi <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , BiO, Bi <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ,	84 PoO <sub>2</sub>	85	86		

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

				PbO <sub>2</sub>	Bi <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Bi <sub>4</sub> O <sub>5</sub> ,				
7	87	88	89	104					

Лантаноиды	58 CeO, CeO <sub>2</sub>	59 PrO, Pr, PrO <sub>2</sub> , O	60 NdO, Nd, O	61	62 SmO, Sm, O	63 EuO, Eu, O	64 GdO, Gd, O	65 TbO, Tb, O, TbO <sub>2</sub>
Лантаноиды	66 DyO, Dy, O	67 HoO, Ho, O	68 ErO, Er, O	69 TmO, Tm, O	70 YbO, Yb, O	71 LuO, Lu, O		
Актиноиды	90 ThO <sub>2</sub> , ThO, O	91	92 UO <sub>2</sub> , UO, U, UO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	93 NpO <sub>2</sub> , NpO	94 PuO <sub>2</sub> , PuO	95 Am <sub>2</sub> O, AmO	96 CmO, O, Cm	97 O <sub>2</sub>
Актиноиды	98	99	100	101	102	103		

### Литература:

1. Семенов Г.А., Столярова В.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
2. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
3. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
4. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: Красанд, 2017. 797 с.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения нитридов. М.: Наука, 2021. 450 с.

*Работа выполнена по государственному заданию №075-01176-23-00*

УДК 542.65: 546.831'682

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ZrO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Федоров П.П.<sup>1</sup>, Пройдакова В.Ю.<sup>1</sup>, Александров А.А.<sup>1</sup>, Кузнецов С.В.<sup>1</sup>,  
Альмяшева О.В.<sup>2</sup>, Гусаров В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук,  
С-Петербург, Россия  
ppfedorov@yandex.ru

**Аннотация.** Фазообразование в системе ZrO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучено посредством выдержки аморфных прекурсоров, синтезированных методом соосаждения из водных растворов, в расплаве Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При термообработке при 1000 °С наблюдается образование чистых компонентов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** оксид циркония, оксид индия, фазовая диаграмма, твердый раствор, структура флюорита, сульфат натрия, солевой флюс

Твердый раствор со структурой флюорита, образующийся в системе ZrO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладает высокой как анионной, так и электронной проводимостью [1], вследствие чего представляет интерес в качестве электродного материала в электрохимических устройствах. Фазовая диаграмма этой системы изучена в работе [2]. В системе образуются широкие области твердых растворов на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кубической высокотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub> (фаза *F*). При понижении температуры фаза *F* претерпевает эвтектоидный распад. Детальное выяснение характера низкотемпературных фазовых равновесий в системах с участием диоксида циркония затруднено вследствие продолжительности отжигов, необходимых для достижения равновесия [3].

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

В настоящей работе для ускорения синтезов и изучения низкотемпературного фазообразования в системе  $ZrO_2 - In_2O_3$  использован отжиг в сульфатном флюсе.

Образцы были охарактеризованы физико-химическими методами анализа: рентгенофазовым анализом (Bruker D8 Advance), растровой электронной микроскопией (Carl Zeiss NVision 40), рентгеноспектральным микроанализом (Oxford Instruments X-Max 80  $mm^2$ ), термографией (дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch STA 449 F1 Jupiter).

Аморфные прекурсоры образцов были синтезированы методом соосаждения из хлоридных водных растворов циркония и индия с использованием водного раствора аммиака [4]. Нагревание прекурсоров приводит к их обезвоживанию и кристаллизации (экзоэффект на термограммах при 450-500 °С, рис. 1) с образованием кубического твердого раствора (фаза *F*).

Исходные аморфные осадки выдерживали в расплаве сульфата натрия при 1000 °С на протяжении 80 часов в платиново-родиевом тигле и отмывали бидистиллированной водой. При этом на рентгенограммах наблюдалась смесь двух фаз: оксида индия и моноклинной модификации  $ZrO_2$  (рис. 2). На термограмме (рис. 3) присутствует термический эффект образования кубического твердого раствора при 1205 °С. Эффект при 1027 °С, по-видимому, отвечает превращению моноклинной модификации  $ZrO_2$  в тетрагональную.

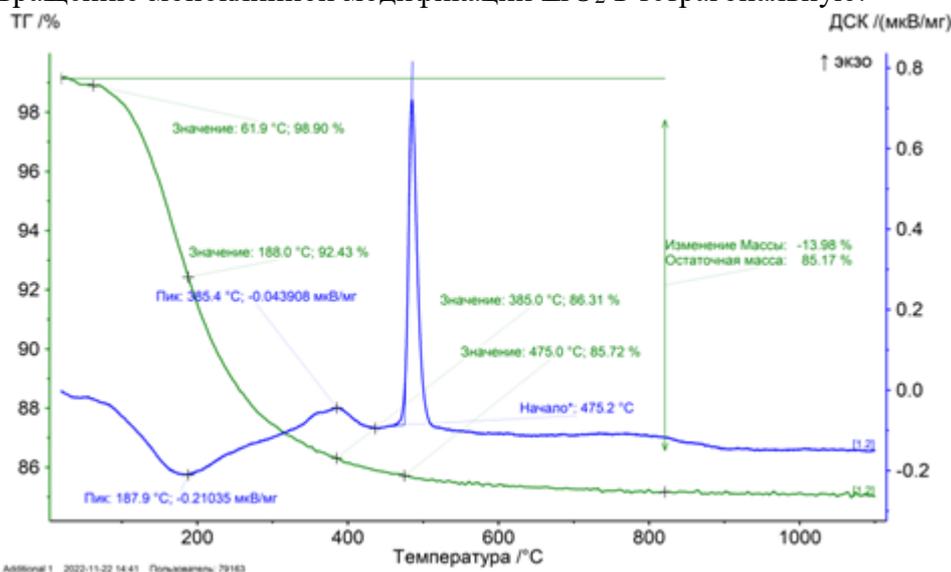


Рис. 1. Термограмма образца прекурсора состава 80 мол.%  $ZrO_2$ -20 мол.%  $In_2O_3$

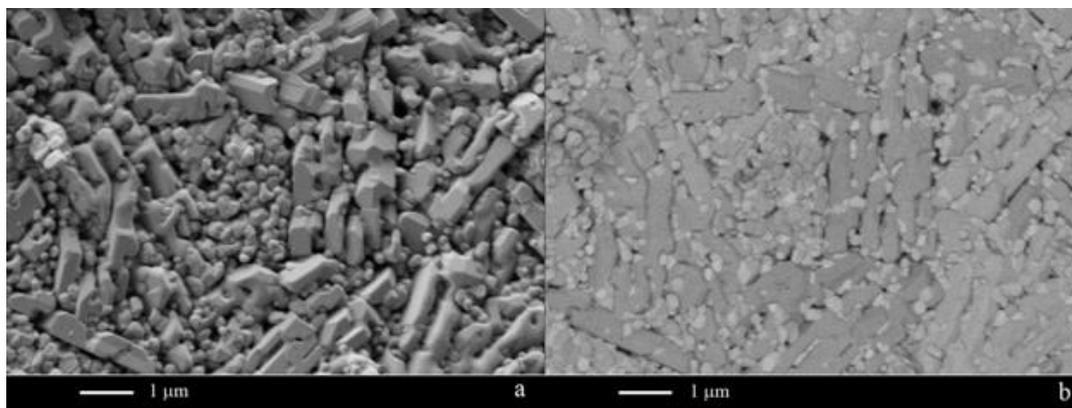


Рис. 2. Микрофотографии образца состава 80 мол.%  $ZrO_2$ -20 мол.%  $In_2O_3$  после выдержки в солевом флюсе *a* - топографический контраст, *b* – фазовый контраст.

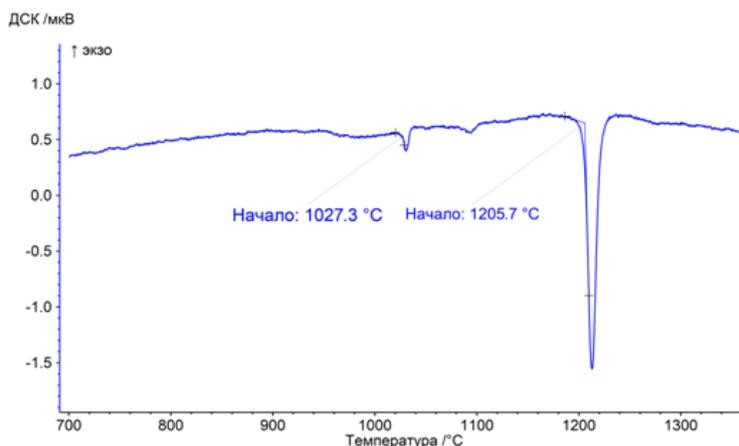


Рис. 3. Термограмма образца состава 80 мол.%  $ZrO_2$ -20 мол.%  $In_2O_3$  после выдержки в солевом флюсе.

Отличие наших результатов от данных Морозовой и др. [1, 2] заключается в отсутствии заметной области твердого раствора на основе  $In_2O_3$  при 1000 °С, а также фиксации низкотемпературной моноклинной модификации  $ZrO_2$  вместо твердого раствора на основе тетрагональной модификации при этой температуре.

Упорядоченные флюоритоподобные фазы, аналогичные тем, которые образуются в системе  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  [5], обнаружены не были.

## Литература:

1. Морозова Л.В., Тихонов П.А., Комаров А.В., Попов В.П., Глушкова В.Б., Заричняк Ю.П. // Журн. физич. химии. – 1986. – Т. 60. – С. 1430-1434.
2. Морозова Л.В., Тихонов П.А., Глушкова В.Б. // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273. – №1. – С. 140-143.
3. Федоров П.П., Чернова Е.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25. – №2. – С. 257–267.
4. Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Митгова И.Я., Гусаров В.В. // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – №10. – С. 1178-1181.
5. Федоров П.П., Чернова Е.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2023. – Т. 25. - №2. – С. 257–267.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>.*

УДК 546.87+548.313

## НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Чаркин Д.О., Стефанович С.Ю.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1-3,  
Москва, 199991, Россия  
d.o.charkin@gmail.com*

**Аннотация.** Рассмотрены особенности синтеза, кристаллохимии и свойств слоистых перовскитоподобных структура на основе оксидных соединений висмута, а также основные подходы к структурному дизайну новых материалов, особенно полифункциональных, на их основе.

**Ключевые слова:** кристаллохимический дизайн, слоистые перовскиты, висмут.

Слоистые оксидные перовскиты, содержащие висмут, в последнее время привлекают все более пристальное внимание исследователей благодаря постоянно расширяющемуся

набору важных в прикладном отношении свойств. Наибольший интерес из них вызывают сегнетоэлектричество [1], суперионная оксидная проводимость [2], каталитическая активность в процессах окислительной конверсии метана и фотохимического окисления органических загрязнителей [3].

Наиболее подробно изученным классом этого обширного семейства являются так называемые фазы Ауривиллиуса, построенные чередованием глетоподобных  $[(Bi,M)_2O_2]$  и перовскитоподобных  $[A_{n-1}B_n(O,F)_{3n+1}]$  пакетов. Анализ химического состава представителей этого семейства показывает для  $n > 1$  существование достаточно жестких эмпирических ограничений на химический состав как глетоподобных, так и перовскитоподобных пакетов. В первом случае катион  $Bi^{3+}$  может частично (не более чем на 25-30%) замещаться на катионы  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Ln^{3+}$  начала ряда. В октаэдрических  $B$ -позициях перовскитных фрагментов преимущественно (с заселенностью более 75%) располагаются катионы переходных металлов с конфигурацией  $nd^0$  ( $Ti^{IV}$ ,  $Nb^V$ ,  $Ta^V$ ,  $W^{VI}$ ), крайне редко  $Fe^{3+}$ . Максимальное значение  $n$  не превышает 6-7, после чего образуются неупорядоченные или совершенно другие структуры. Соответственно, за почти 90 лет исследований возможности развития этого семейства практически исчерпаны, и поиск новых представителей с перспективными свойствами (или их заданными величинами) все больше ориентируется на разработку более сложных «гибридных» структур на основе фаз Ауривиллиуса, которые содержат слои трех и более типов в одной элементарной ячейке.

В силу исторических факторов более системно изучены соединения со структурами срастания между фазами Ауривиллиуса и Силлена, в которых глетоподобные пакеты последовательно чередуются с перовскитоподобными и слоями галогенид-анионов. В этом семейства структур возможность варьировать химический состав перовскитных пакетов существенно расширяются. В октаэдрические позиции  $B$  становится возможным ввести в значительных количествах катионы переходных металлов, содержащие неспаренные электроны. Это открывает перспективы создания мультиферроиков типа «сегнетоэлектрик – ферромагнетик» [4]. Однако, сегнетоэлектрические свойства при этом существенно ослабевают; достичь упорядоченного расположения магнитных и немагнитных катионов в перовскитных пакетах удается достаточно редко. Нами показано, что замена простых галогенных слоев на металл-галогенидные блоки позволяет существенно расширить список катионов переходных металлов, которые могут частично заполнять октаэдрические позиции в перовскитных блоках, но в случае с  $n = 1$  это обычно сопровождается восстановлением архетипной центросимметричной структуры. Образование смешанно-слоистых оксогалогенидов имеет место и на основе слоистых ванадатов висмута. Примечательно, что образование конкурентных апатитоподобных фаз подавляется лишь при частичном (около 5%) восстановлении  $V^V$  до  $V^{IV}$ , но при этом создаются условия для возникновения электронной проводимости.

Систематическое исследование образования структур срастания из исходно электронейтральных последовательностей слоев (отвечающих индивидуальным соединениям) позволило выявить несколько условий, при которых образование сложных структур достаточно вероятно [5]. Во-первых, необходимо, чтобы относительное различие в параметрах ячеек срастающихся последовательностей не превышало 3%; во-вторых, при образовании сложной структуры необходимо перераспределение катионов и/или анионов таким образом, чтобы только вся структура в целом оставалась бы электронейтральной. Разработанный подход эффективен не только по отношению к группе слоистых висмутсодержащих перовскитов, но также к нескольким перспективным структурно-родственным семействам, включая слоистые оксохалькогениды и оксопниктиды. Последнее весьма многочисленное семейство интенсивно исследуется с целью разработки новых сверхпроводящих (пниктиды железа) и термоэлектрических (оксохалькогениды висмута) материалов.

На основе этих результатов нами спрогнозирован и впервые реализован новый структурный тип срастания между фазами Ауривиллиуса  $[Bi_2O_2][A_{n-1}B_n(O,F)_{3n+1}]$  и Диона –

Джекобсона  $[M][A_{n-1}B_n(O,F)_{3n+1}]$ , в котором общим элементом срастающихся последовательностей слоев являются не глетоподобные, а перовскитоподобные пакеты. Общая формула полученных соединений имеет вид  $[M][AB_2O_7][Bi_2O_2][AB_2O_7]$ , где  $M = Rb, Cs$ ;  $A = Pb, Bi, Sr, Ba$ ;  $B = Ti, Nb, Ta$ , что соответствует перовскитным пакетам с  $n = 2$ . Взаимосвязь между составом и наличием/отсутствием центра симметрии в сложных структурах соответствует закономерностям, найденным для «исходных» фаз Ауривиллиуса и Диона – Джекобсона. Температуры фазовых переходов из нецентросимметричной в центросимметричную форму располагаются примерно посередине между температурами Кюри для «исходных» слоистых перовскитов.

Кроме традиционных высокотемпературных керамических, большой интерес представляют и «мягкие» методы синтеза слоистых перовскитов, в том числе и метастабильных. Таким образом могут быть получены различные структуры сращения между фазами Ауривиллиуса и Раддльсдена – Поппера, которые метастабильны, не удовлетворяют сформулированным выше критериям и не могут быть получены высокотемпературным синтезом. Необходимо отметить, что многие фазы Ауривиллиуса при взаимодействии с растворами или низкотемпературными расплавами полностью разрушаются, поэтому получение гибридных структур на их основе методами «мягкой химии» остается вызовом химикам-синтетикам.

Можно указать на несколько перспективных и пока еще неразработанных направлений развития слоистых висмутсодержащих перовскитов. Одним из них является создание гибридных структур на основе фаз Ауривиллиуса и слоистых оксохалькогенидов висмута – их общим элементом являются глетоподобные висмут-кислородные слои. Не менее интересно и создание сложных слоистых оксидов висмута, в структурах которых могла бы реализоваться катионная проводимость – например, на основе  $H^+$ ,  $Li^+$  или  $Na^+$ . Кроме того, реакции двойного обмена с участием висмутсодержащих слоистых перовскитов изучены очень выборочно. Систематическое исследование этих необычных процессов должно очертить области тех реакций, в которых не происходит полного разрушения исходной структуры, а происходит лишь ее частичная модификация с образованием новых функциональных фрагментов – магнитных, ионпроводящих и т.д. Наконец, весьма неполно изучены и каталитические свойства соединений, легированных катионами переходных металлов.

### Литература:

1. Pan Z., Wang P., Hou X., Yao L., Zhang G., Wang J., Liu J., Shen M., Zhang Y., Jiang S., Zhai J., Wang Q. Fatigue-free Aurivillius phase ferroelectric thin films with ultrahigh energy storage performance. // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. No. 2001536. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001536>
2. Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., zur Loye H.-C. Recent developments in oxide ion conductors: Aurivillius phases. // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 642–649. <https://doi.org/10.1021/cm9503083>
3. Naresh G., Malik J., Meena V., Mandal T.K. pH-Mediated collective and selective solar photocatalysis by a series of layered Aurivillius perovskites. // *ACS Omega* 2018. V. 3. P. 11104–11116. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01054>
4. Liu S., Miiller W., Liu Y., Avdeev M., Ling C.D. Sillen–Aurivillius intergrowth phases as templates for naturally layered multiferroics. // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. P. 3932–3942. <https://doi.org/10.1021/cm302342v>
5. Charkin D.O., Akinfiev C.S., Alekseeva A.M., Batuk M., Abakumov A.M., Kazakov S.M. Synthesis and cation distribution in the new bismuth oxyhalides with the Sillén–Aurivillius intergrowth structures. *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 20568–20576. <https://doi.org/10.1039/C5DT02620B>

УДК 536.63+536.7

## ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ Ge-Si-O МЕТОДАМИ CALPHAD ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ

Баженова И.А.<sup>1</sup>, Хван А.В.<sup>1</sup>, Кондратьев А.В.<sup>1</sup>, Динсдэйл А.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Hampton Thermodynamics, Hampton, UK

i.risk.a91@mail.ru

**Аннотация.** В работе были получены термодинамические модели CALPHAD третьего поколения для чистых элементов и соединений Ge-Si-O. Результатом работы стали базы данных для расчета термодинамических свойств в системе Si-Ge, для чистых GeO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> от 0 К до температур, превышающих температуру плавления.

**Ключевые слова:** модели CALPHAD, диоксид кремния, диоксид германия, модели для чистых элементов.

Начиная с 1991 года, при моделировании многокомпонентных систем методами CALPHAD использовали базу данных для чистых элементов Dinsdale [1]. В базе данных [1] для описания термодинамических свойств чистых элементов использовали полиномиальные модели, которые в основном позволяли описать свойства чистых элементов от 298,15 К до температур плавления. Однако уже в 1995 году в ходе семинара в Рингберге были предложены новые модели CALPHAD (третьего поколения), которые позволяли описать свойства чистых элементов и веществ от 0 К вплоть до температур, превышающих температуры плавления [2,3]. В данной работе модели CALPHAD третьего поколения были впервые использованы для описания термодинамических свойств в системах Si-Ge и Si-O, а также для соединений (GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>). Для описания термодинамических свойств чистых элементов (Ge,Si) соединений (GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>), систем (Si-Ge, Si-O) использовали расширенную модель Эйнштейна и модель жидкости двух состояний. Также для уточнения значений энтропии при 298,15 К использовали модель Воронина-Куценка. Полученные модели были объединены в расчетные базы данных CALPHAD, которые могут быть использованы в дальнейшем для оптимизации многокомпонентных систем.

### Литература:

1. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements //Calphad. – 1991. – Т. 15. – №. 4. – С. 317-425.
2. Chase, M. W., Ansara, I., Dinsdale, A., Eriksson, G., Grimvall, G., Hoglund, L., & Yokokawa, H. "Group 1: Heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K." Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 19.4 (1995): 437-447.
3. Ågren, J., Cheynet, B., Clavaguera-Mora, M. T., Hack, K., Hertz, J., Sommer, F., & Kattner, U "Group 2: Extrapolation of the heat capacity in liquid and amorphous phases." Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 19.4 (1995): 449-480.
4. Voronin G. F., Kutsenok I. B. Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solids //Journal of Chemical & Engineering Data. – 2013. – Т. 58. – №. 7. – С. 2083-2094.

*Программы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение»  
(№ 121031300039-1), МГУ имени Ломоносова.*

УДК 544.015.35

## РАСЧЁТ СЕЧЕНИЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Ворожцов В.А.<sup>1</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова,  
Сосновый Бор, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st011089@student.spbu.ru

**Аннотация.** Впервые выполнен расчёт изотермических и политермических сечений фазовой диаграммы системы SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием базы данных NUCLEA. В изученной системе наблюдались равновесия с участием индивидуальных оксидов и соединений бинарных систем.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия; моделирование; база данных NUCLEA; CALPHAD.

Система SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> является неотъемлемой частью многокомпонентных оксидных материалов, обладающих широким спектром физико-химических свойств, перспективных в различных областях техники и материаловедения. Например, системы, содержащие оксиды стронция, лантана и циркония, привлекают внимание благодаря уникальным электрохимическим характеристикам, открывающим возможность создания материалов для хранения и переноса кислорода [1] и перовскитных фотоэлементов [2]. Другое направление применения рассматриваемых систем связано с разработкой материалов ответственного назначения, устойчивых при экстремальных воздействиях окружающей среды вследствие повышенной термической и химической стабильности [3].

Однако препятствием для успешной разработки керамики на основе системы SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> является отсутствие информации о фазовых равновесиях в указанной системе, без которой затруднён корректный выбор условий синтеза и эксплуатации рассматриваемых материалов. Этим продиктована актуальность цели настоящей работы, которая заключается в расчёте изотермических и политермических сечений фазовой диаграммы системы SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> в рамках подхода CALPHAD.

Для проведения расчётов использована база данных NUCLEA и минимизатор энергии Гиббса GEMINI2 [4, 5]. В системе SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> рассчитана серия изотермических и политермических сечений фазовой диаграммы, что позволило проследить изменение фазовых соотношений в рассматриваемой системе при повышении температуры и изменении содержания компонентов. Отмечено, что в системе SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> наблюдаются фазовые равновесия с участием индивидуальных компонентов и соединений бинарных систем.

### Литература:

1. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., et al. Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides // Solid State Ionics. 2014. Т. 257. С.23-28.
2. Amiri A., Shahbazian-Yassar R. Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion // Journal of Materials Chemistry A. 2021. Т. 9. №. 2. С.782-823.
3. Zheng, Y., Zou, M., Zhang, W., et al. Electrical and thermal transport behaviours of high-entropy perovskite thermoelectric oxides // Journal of Advanced Ceramics. 2021. Т. 10. С.377-384.
4. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., et al. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // Progress in Nuclear Energy. 2010. Т. 52. №. 1. С.84-96.
5. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications [Электронный ресурс]. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (дата обращения: 12.05.2023).

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда  
(проект № 23-13-00254).*

УДК 544.344.2+661.865

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$

Еникеева М.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
Odin2tri45678@gmail.com

**Аннотация.** Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$  проводилось во всем диапазоне концентраций в низкотемпературной области ( $T \approx 230^\circ\text{C}$ ) и при высоких температурах ( $T = 1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ ) методами РФА и СЭМ. В системе обнаружена область спинодального распада с критической точкой при  $T = 912^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** фазовое равновесие, ортофосфаты РЗЭ, термодинамическое моделирование

Среди фосфатов редкоземельных элементов – ортофосфаты  $\text{REPO}_4$  представляют значительный интерес в связи с их уникальными физико-химическими свойствами, такими как: высокая температура плавления по сравнению с другими оксидными соединениями ( $T_m \approx 1950\text{-}2300^\circ\text{C}$ ), способность к изоморфному замещению, устойчивость к радиационным повреждениям, инертность по отношению водным и агрессивным средам [1-2].

Исследования фазовых равновесий в системах  $\text{LREPO}_4\text{-HREPO}_4$  (где  $\text{LRE} = \text{La} \rightarrow \text{Dy}$  и  $\text{HRE} = \text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$ , Y) проводились как в области низких температур, так и высокотемпературными методами. Низкотемпературный синтез ортофосфатов РЗЭ дает возможность получения гидратированных фаз со структурой рабдофана ( $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.5 \leq n \leq 0.8$ ) и черчита ( $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), из которых формируются безводные соединения со структурами монацита ( $\text{LREPO}_4$ ) и ксенотима ( $\text{HREPO}_4$ ).

Несмотря на то, что температуры плавления ортофосфатов РЗЭ определялись много лет назад, данных об энтальпии плавления (кристаллизации) в литературе обнаружить не удалось. В качестве приближенной оценки энтальпии плавления была использована зависимость Эпштейна и Хоуланда [3], которая достаточно хорошо согласуется с экспериментальными значениями для многих оксидов.

В данной работе проведены эксперименты по продолжительной гидротермальной обработке осадков при  $T = 230^\circ\text{C}$ , высокотемпературный отжиг осадков  $(\text{La,Y})\text{PO}_4$  при  $T = 1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ . Предложена модель определения термодинамических параметров взаимодействия с использованием субрегулярной модели и теории В.С. Урусова [4], определены составы твердых растворов на основе фаз монацита и ксенотима в системе  $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$  и обнаружена область спинодального распада с критической точкой при  $T = 912^\circ\text{C}$ . Модель достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

### Литература:

1. Bondar I.A., Mezentseva L.P. Single crystals of rare-earth oxides: Constitution and properties // Prog. Cryst. Growth Charact. 1988. V.16. P.81-141.
2. Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Levin A.A., Smirnov A.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Structure of  $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$  rhabdophane nanoparticles synthesized by the hydrothermal microwave method // J. Solid State Chem. 2023, V.319, 123829.
3. Epstein L.F. Ideal solution behavior and heats of fusion from the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  phase diagram // J. Nucl. 1967. V.22. P 340-349.
4. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 2977. 250 с.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-13-00260).  
Автор выражает благодарность Проскуриной О.В. и Гусарову В.В. за ценные советы и замечания.*

УДК 546.549.666.6

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ

Кадырова З.Р., Эминов А.А., Алиханова З.С.

*Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан*

*kad.zulayho@mail.ru*

**Аннотация.** Синтезированы и исследованы физико-химические свойства твердых растворов ферросиликатов магния. Установлено образование ограниченных твердых растворов кубических и ромбических структур. Показано, что в области высоких температур в концентрационном интервале 40-60 мол %  $MgFe_2O_4$  и 60-40 мол %  $Mg_2SiO_4$ , происходят отклонения от линейности в изменениях параметров.

**Ключевые слова:** магний, феррит, силикат, твердые растворы, физико-химические свойства

Известно, что синтез и исследование высокотемпературных оксидных соединений с многофункциональными свойствами, в частности, оптическими, магнитными и механическими свойствами, является актуальной задачей современного материаловедения. Они нашли широкое применение в тех направлениях техники, где необходимо использовать жаростойкие, прочные, твердые, коррозионно-устойчивые материалы. В связи с этим в последнее время появилось много разработок по получению плотноспеченных керамических материалов на основе оксидных соединений.

При этом следует отметить, что тройная система  $MgO-Fe_2O_3-SiO_2$  имеет важное значение в технологии производства технической керамики и магнезиальных огнеупоров, особенно форстеритовых. В связи с этим исследование частного бинарного разреза системы ферросиликатов магния ( $MgFe_2O_4-Mg_2SiO_4$ ), было поставлено с целью получения самых необходимых её характеристик для применения в технологии получения функциональных керамических материалов. Кроме того, изучение бинарной оксидной системы  $Mg_2SiO_4-MgFe_2O_4$ , также даёт возможность установления условий образования и типа твердых растворов, проследить за изменениями характера и температур их плавления с точки зрения изоморфного явления. При исследовании системы исходными компонентами служили предварительно синтезированные ортосиликат магния и феррит магния (магнезиоферрит). Однофазность синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым и микроскопическим методами анализов.

Согласно результатам вышеуказанных анализов установлено, что образцы  $MgFe_2O_4$  и  $Mg_2SiO_4$  однофазны и соответствуют стехиометрическим формулам. Далее, из синтезированных таким образом исходных компонентов системы  $MgFe_2O_4-Mg_2SiO_4$  готовили промежуточные смеси через 5-10 мол %, определенного состава. Затем, эти смеси, после тщательного перемешивания формовались в виде таблеток и подвергали термообработке в температурном интервале 1300-1500°C. При температурах выше 1400°C смеси составляли через 5 мол % и подвергали термообработке в течение 5 часов с одним промежуточным растиранием. Рентгенофазовые и микроскопические исследования образцов во всем концентрационном интервале показывают, что при взаимодействии ортосиликата магния с магнезиоферритом в твердом состоянии и при кристаллизации, из расплава образуются ограниченные твердые растворы, которые кристаллизуются в кубической и ромбической сингонии.

Результаты индирования рентгенограмм твердых растворов ферросиликатов магния и определение физико-химических характеристик обожженных образцов, а также характер температуры плавления синтезированных твердых растворов системы  $MgFe_2O_4-Mg_2SiO_4$ , соответственно приведены в табл.1. и табл.2.

Результаты исследования основных физико-химических характеристик синтезированных образцов показали, что кристаллическая фаза обожженных образцов при

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

температуре 1500°C, начиная от образца чистого исходного феррита магния до образца, содержащего 70 мол % феррита магния + 30 мол % ортосиликата магния кристаллизуется в кубической сингонии, как и феррит магния.

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограмм твердых растворов системы MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

60%моль. Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -40%моль. MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					50%моль. Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> -50%моль. MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				
hkl	I, %	d <sub>ЭКП</sub> , НМ	Q <sub>ЭКП</sub> , НМ	Q <sub>ВЫЧ</sub> , НМ	hkl	I, %	d <sub>ЭКП</sub> , НМ	Q <sub>ЭКП</sub> , НМ	Q <sub>ВЫЧ</sub> , НМ
020	8	0,5065	3,8986	3,8986	020	5	0,5041	3,9355	3,9355
111	5	0,4798	4,3440	4,3440	111	5	0,4764	4,4053	4,4053
021	30	0,3860	6,7114	6,7114	021	22	0,3852	6,7385	6,7385
101	8	0,3700	7,0305	7,0305	101	7	0,3700	7,0305	7,0305
120	12	0,3465	8,333	8,333	120	10	0,3458	8,3612	8,3612
220	55	0,2944	11,5473	11,5473	220	62	0,2936	11,6009	11,6009
130	30	0,2750	13,2275	13,2275	130	25	0,2745	13,2802	13,2802
311	100	0,2514	15,823	15,823	311	100	0,2514	15,823	15,823
112,200	46	0,2451	16,6472	16,6472	112,200	36	0,2446	16,7224	16,7224
041	6	0,2339	18,2815	18,2815	041	5	0,2335	18,3486	18,3486
210	5	0,2304	18,8679	18,8679	210	4	0,2299	18,9036	18,9036
122	20	0,2257	19,6463	19,6463	122	19	0,2257	19,6464	19,6464
140	16	0,2234	20,0400	20,0400	140	13	0,2229	20,1207	20,1207
211	8	0,2150	21,6451	21,6451	211	7	0,2146	21,6920	21,6920
400	40	0,2086	22,9885	22,9885	400	48	0,2084	23,0415	23,0415
132,221	3	0,2022	24,4499	24,4499	230	3	0,1936	26,7380	26,7380
230	3	0,1940	26,5957	26,5957	150	3	0,1865	28,7356	28,7356
150	3	0,1871	28,571	28,5714	422	22	0,1704	34,4828	34,4828
511,333	48	0,1607	38,7596	38,7596	511,333	55	0,1605	38,7597	38,7597

Образцы от состава 70 мол % феррита магния + 30 мол % ортосиликата магния до состава 40 мол % феррита магния + 60 мол% ортосиликата магния состоят из смеси кубической и ромбической структур. Образцы состава от 40 мол % феррита магния + 60 мол % ортосиликата магния до состава чистого ортосиликата магния кристаллизуются в ромбической сингонии с соответствующими параметрами элементарных ячеек. При переходе от чистого феррита магния к составу с содержанием 70 мол % феррита магния дифракционные максимумы заметно смещаются в сторону меньших углов. Отклонения от линейности в изменениях параметров кристаллической решетки, показателя светопреломления, рентгенографической и экспериментальной плотностей в концентрационном интервале 40 – 60 мол % MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 60 – 40 мол % Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а также геометрия кривых фазового равновесия при температурах выше 1300°C позволяет предположить существование двухфазной области.

В целом, при взаимодействии ортосиликата магния с ферритом магния образуются ограниченные твердые растворы двух структурных типов: кубических и ромбических. При изучении функциональной зависимости «состав – структура - свойства» в системе MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> установлено, что в области высоких температур происходят отклонения от линейности в изменениях параметров кристаллической решетки, показателя светопреломления, рентгенографической и экспериментальной плотности в концентрационном интервале 40-60 мол % MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и 60-40 мол % Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а также геометрия кривых фазового равновесия при температурах выше 1300°C позволяет утверждать существование двухфазной области. При этом изменения физико-химических характеристик также подтверждают вышеуказанное разделение системы MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> на области твердых растворов. Под микроскопом образцы твердых растворов, полученные

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

после обжига при температуре 1500°C, представлены кристаллами округлой или призматической формы. Также кристаллооптическим исследованием в системе  $MgFe_2O_4$ - $Mg_2SiO_4$  обнаружены две однофазные и одна двухфазная области.

Таблица. Основные физико-химические свойства твердых растворов системы  $Mg_2SiO_4$ - $MgFe_2O_4$  обожженных при температуре 1500°C (выдержка 5 час.)

Соединения	Параметры кристалл. решетки, нм	Показатели свето-преломления,		Плотность, кг/м <sup>3</sup>		T <sub>плав.</sub> °C	Характер плавления
		Ng	Np	ρ <sub>эксп.</sub>	ρ <sub>выч.</sub>		
$Mg_2SiO_4$	a=0,479 в=1,014 с=0,595	1,668	1,641	3195	3240	1890±20	конгруэнтно
90мол% $Mg_2SiO_4$ + 10мол% $MgFe_2O_4$	a=0,485 в=1,011 с=0,593	1,702	1,682	3350	3400	1840±20	конгруэнтно
80мол% $Mg_2SiO_4$ + 20мол% $MgFe_2O_4$	a=0,489 в=1,009 с=0,592	1,756	1,713	3440	3490	1800±20	конгруэнтно
70мол% $Mg_2SiO_4$ + 30мол% $MgFe_2O_4$	a=0,492 в=1,007 с=0,589	1,815	1,755	3560	3605	1770±20	конгруэнтно
60мол% $Mg_2SiO_4$ + 40мол% $MgFe_2O_4$	a=0,479 в=1,002 с=0,587	1,899	1,796	3745	3795	1740±15	конгруэнтно
50мол% $Mg_2SiO_4$ + 50мол% $MgFe_2O_4$	a=0,495 в=1,001 с=0,584	1,920	1,828	3975	3820	1720±15	конгруэнтно
40мол% $Mg_2SiO_4$ + 60мол% $MgFe_2O_4$	a=0,497 в=0,998 с=0,579	2,125	1,860	4120	4160	1700±10	конгруэнтно
30мол% $Mg_2SiO_4$ + 70мол% $MgFe_2O_4$	a=0,499 в=0,993 с=0,575	2,220	1,894	4205	4250	1680±10	конгруэнтно
20мол% $Mg_2SiO_4$ + 80мол% $MgFe_2O_4$	a=0,811	2,258	-	4320	4380	1670±15	инконгруэнтно
10мол% $Mg_2SiO_4$ + 90мол% $MgFe_2O_4$	a=0,811	2,334	-	4410	4460	1675±15	инконгруэнтно
$MgFe_2O_4$	a=0,839	2,388	-	4520	4590	1690±15	инконгруэнтно

Таким образом, методом твердофазного спекания были синтезированы ортосиликат магния (форстерит), феррит магния (магнезиоферрит) и твердые растворы на их основе. Определены структуры кристаллических фаз, основные физико-химические характеристики синтезированных соединений и твердых растворов, кристаллические структуры которых установлены путем индицирования порошкограмм, полученных рентгенофазовым анализом.

*Работа выполнена при поддержке Бюджетного финансирования Республики Узбекистан*

УДК 546.43.62.64

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ-ИТТРИЯ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

Леденёв М.М., Мишенина Л.Н.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*  
tsu.ledenevmm@gmail.com

**Аннотация.** В работе с использованием рентгенофазового анализа с уточнением кристаллической структуры по методу Ритвельда рассмотрены процессы, протекающие при формировании алюмината бария-иттрия.

**Ключевые слова:** алюминат бария-иттрия, фазообразование, кристаллическая структура.

В настоящее время остается актуальной задача создания красных светодиодов и светодиодов полного спектра, но промышленные люминофоры не лишены недостатков: они дороги в производстве, имеют склонность к деградации, низкую термическую и химическую устойчивость. Сложный алюминат бария-иттрия  $Ba_2YAlO_5$  является перспективной матрицей для получения кристаллофосфоров красного цвета свечения, при его легировании ионами европия (+3), поскольку обладает характеристиками необходимыми для получения эффективных люминесцентных материалов. В связи с этим необходима разработка новых способов получения алюмината бария-иттрия.

Целью данной работы являлось исследование процессов фазообразования при получении алюмината бария-иттрия методом горения, уточнение его кристаллической структуры методом Ритвельда и построение структурной модели  $Ba_2YAlO_5$  в программе визуализации структуры Vesta [1].

В качестве метода синтеза был выбран метод горения нитратов бария, иттрия и алюминия, с использованием в качестве горючего мочевины, позволяющий снизить температуру инициирования реакции и температуру последующего формирования структуры за счёт высокого тепловыделения в процессе синтеза [2]. Исходные реагенты в соотношении  $Ba:Y^{3+}:Al^{3+}:CO(NH_2)_2 = 2:1:1:8$  растворяли в минимальном количестве воды, затем сливали растворы, перемешивали и высушивали на песчаной бане до сиропообразного состояния. Полученный гель выдерживали при температуре  $500^\circ C$  в течение 7–10 минут. Продукт перетирали в ступке до однородного состояния и прокаливали при различных температурах и временах синтеза. Для изучения фазообразования проведена серия опытов с получением продуктов при температурах 700, 900, 1000, 1200 и  $1300^\circ C$  в течение 3, 6 и 9 часов. Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Miniflex 600.  $CuK\alpha$ -излучение, диапазон углов  $2\theta = 10-95^\circ$ , скорость съемки  $2^\circ/\text{мин}$ ). Расшифровка рентгенограмм и полнопрофильный анализ по методу Ритвельда осуществлялись с использованием программы ReX [3] и базы данных PDF-2.

Данные рентгенофазового анализа приведены на рис. 1. На основании проведенных исследований установлено, что образование целевой фазы начитается при  $1000^\circ C$  и протекает через формирование оксида иттрия, оксида алюминия, алюминатов иттрия различного состава  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_4Al_2O_9$  и сложного алюмината бария-иттрия  $Ba_3YAl_2O_{7.5}$ . Максимальное содержание целевой фазы  $Ba_2YAlO_5$  (86 % (масс.)) обнаружено в образце, полученном при  $1300^\circ C$  в течение 6 часов.

Для образца, полученного при  $1300^\circ C$  в течение 6 часов проведено уточнение кристаллической структуры полнопрофильным методом Ритвельда. В качестве исходной модели был взят CIF-файл изоструктурного соединения  $Ba_2NdAlO_5$ . В результате расчета получен файл структурных данных для  $Ba_2YAlO_5$ , определены параметры элементарной ячейки:  $a = 7,231 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,418 \text{ \AA}$ ;  $c = 6,019 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 117,1^\circ$  (пространственная группа  $P2_1$ ) и сделана визуализация структуры в программе Vesta (рис. 2).

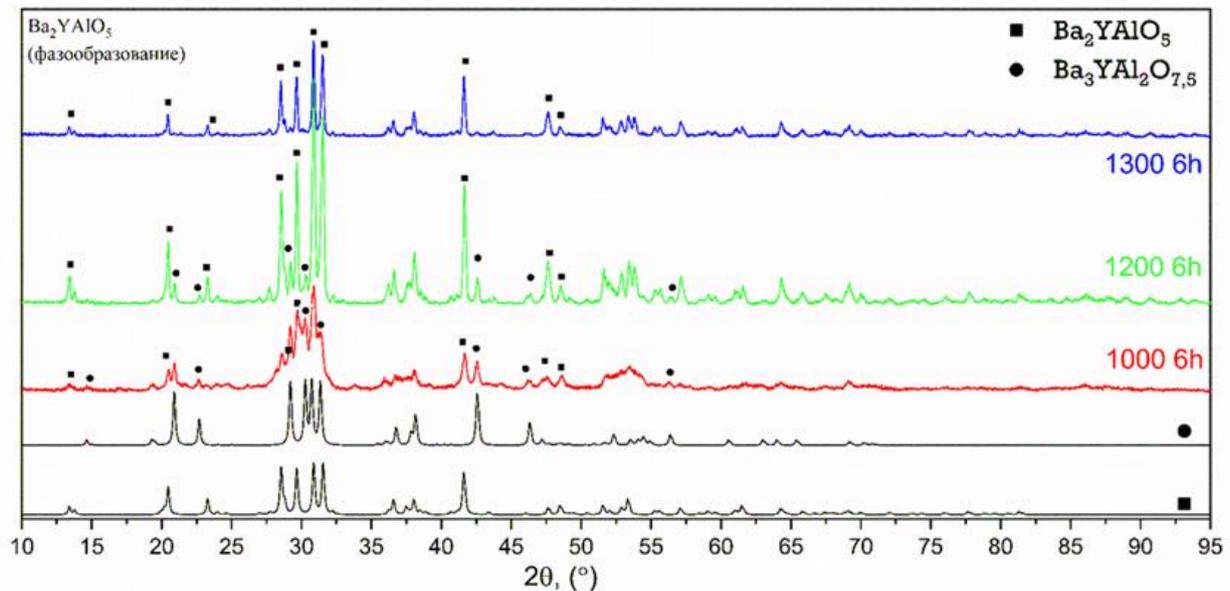


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных при различных условиях синтеза

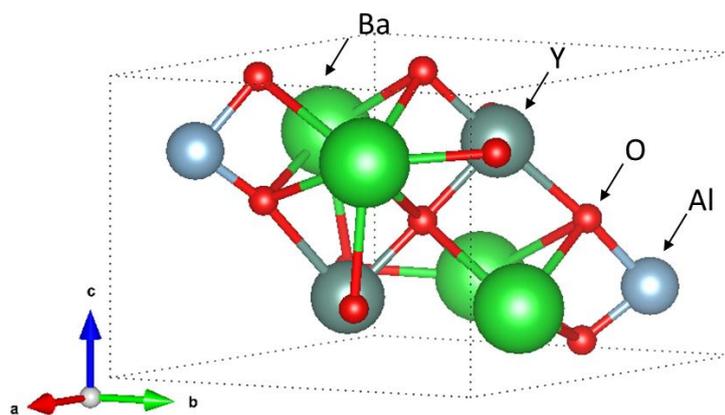


Рис. 2. Кристаллическая структура  $Ba_2YAlO_5$

Таким образом, на основании проведенных исследований предложена схема фазообразования сложного алюмината бария-иттрия состава  $Ba_2YAlO_5$ , уточнена его кристаллическая структура и построена структурная модель.

### Литература:

1. K. Momma, F. Izumi VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Cryst. 2011. Т. 44. P. 1272–1276.
2. P. Chaware, A. Nande, S.J. Dhoble, K.G. Rewatkar Structural, photoluminescence and Judd-Ofelt analysis of red-emitting  $Eu^{3+}$  doped strontium hexa-aluminate nanophosphors for lighting application // Optical Materials. 2021. Т. 121. P. 111542.
3. M. Bortolotti, L. Lutterotti and I. Lonardelli, ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // J. Appl. Cryst. 2009. Т. 42. P. 538–539.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

УДК 54.057:542.468:661.887:661.878:661.872.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В СИСТЕМЕ $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$

Ломакин М.С.<sup>1,2</sup>, Проскурина О.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021

<sup>2</sup>СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022

<sup>3</sup>СПбГТИ(ТУ), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013

lomakinmakariy@gmail.com

В последние десятилетия сложные оксидные фазы переменного состава со структурой пирохлора являются объектами активных исследований в науке о материалах. Кристаллическая структуры фазы пирохлора состоит из двух взаимопроникающих подрешеток -  $\text{A}_2\text{O}'$  и  $\text{B}_2\text{O}_6$ , и обладает большой изоморфной ёмкостью, что позволяет в заметных пределах менять качественный и количественный состав фазы и, как следствие, свойства материалов на её основе [1]. В настоящее время наиболее активно исследуются тройные пирохлоры, содержащие висмут и  $d$ -элементы, а основным способом синтеза этих соединений является твердофазный метод. Несмотря на определённые преимущества гидротермального метода, среди которых основными являются возможность получать нанокристаллические материалы и синтезировать неустойчивые при высоких температурах соединения, при синтезе порошков пирохлоров этот метод используется лишь в единичных работах [1-3]. При получении оксидных материалов методами мягкой химии, в частности, гидротермальным методом, представляется интересным провести исследование их поведения при нагревании, в том числе определить изменение границ области гомогенности (если рассматривается фаза переменного состава) и температуру разложения или плавления.

Целью представляемой работы являлось исследование температурных границ области устойчивости фазы со структурой пирохлора, формирующейся в гидротермальных условиях в системе  $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$ .

Объектами исследования являлись порошкообразные материалы на основе сложной оксидной фазы со структурой пирохлора, полученные методом гидротермального синтеза с использованием микроволнового нагрева [3]. Термическое поведение материалов исследовалось методом синхронного термического анализа, а также методами рентгенофазового анализа, локального рентгеноспектрального микроанализа и мёсбауэровской спектроскопии порошков, полученных с использованием приёма "отжиг (до различных температур)-закалка (до комнатной температуры)". В результате проведённой работы были установлены границы области гомогенности исследуемой фазы пирохлора на различных изотермических сечениях фазовой диаграммы и определены элементный состав и температура, соответствующие вершине области гомогенности этой фазы.

### Литература:

1. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. 161598. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161598.
2. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Gusarov V.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math., 2020, 11 (2), P. 246–251. DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-2-246-251
3. Ломакин М.С., Проскурина О.В., Левин А.А. и др. // ЖНХ. 2022. Т. 67, № 6. С. 750-760. DOI: 10.31857/S0044457X22060149.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-63-47016).  
Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за ценные замечания и помощь в  
интерпретации полученных результатов.*

УДК: 621.794.61

## ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА С ЧАСТИЦАМИ $ZrO_2$ И $TiO_2$

Седелникова М.Б.<sup>1</sup>, Кашин А.Д.<sup>1</sup>, Угодчикова А.В.<sup>2</sup>, Уваркин П.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, г. Троицк, Московская область, Россия

smasha5@yandex.ru

**Аннотация.** Представлены результаты комплексных исследований микродуговых покрытий из диатомита – биогенного материала, состоящего из раковин диатомовых водорослей. Покрытия были модифицированы частицами  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , что позволило получить биоматериалы с особыми функциональными свойствами.

**Ключевые слова:** микродуговые покрытия, диатомит, частицы  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , коррозионная стойкость, биосовместимость.

Микродуговое оксидирование (МДО) является электрохимическим процессом, применяемым для модификации поверхности металлов вентильной группы, таких как алюминий, магний, титан и их сплавов [1,2]. Методом МДО получают керамикоподобные покрытия с уникальной микропористой морфологией поверхности и широким комплексом функциональных свойств. Процессы МДО основаны на принципах обычного анодирования, но характеризуются применением более высокой плотности тока и потенциалов, превышающих напряжение пробоя образующейся защитной оксидной пленки [1]. Благодаря своим уникальным разрядным характеристикам метод МДО можно использовать для создания покрытий с включениями ионов и частиц для улучшения коррозионной стойкости, износостойкости, или для придания биоактивных свойств обработанным поверхностям. Последний аспект особенно интересен в случае материалов для костно-контактных имплантируемых устройств, так как обработка методом МДО позволяет придавать поверхности имплантатов повышенные остеокондуктивные/остеоиндуктивные и антибактериальные свойства. Фосфаты кальция, такие как гидроксиапатит, трикальцийфосфат и др., являются традиционными материалами для создания биоактивных покрытий, так как по составу они близки к минеральной части кости [3]. Однако, исследования показали, что силикаты кальция и магния также способны значительно интенсифицировать процессы биоминерализации и остеогенеза. Кроме того, использование частиц различных оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Ta_2O_5$ ) для получения модифицированных покрытий с особыми функциональными свойствами является последним трендом в инженерии поверхности материалов, в том числе и медицинского назначения [4]. Для создания медицинских костных имплантатов чаще всего используют нержавеющие стали, титан и его сплавы. Биорезорбируемые магниевые сплавы также становятся популярными в качестве материалов для имплантатов из-за их малой плотности, высокой прочности и биосовместимости [2].

Целью работы было формирование композиционных покрытий методом МДО на поверхности магниевых сплавов, в электролите, содержащем природный диатомит и частицы оксидов  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , а также исследование морфологии, структуры, физико-химических и функциональных свойств покрытий. В качестве образцов для проведения экспериментов использовали металлические пластинки размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> из сплава МА2-1 пч. Для нанесения покрытий методом МДО использовали электролиты, содержащие следующие компоненты:  $Na_2SiO_3$ , NaOH, NaF, порошок диатомита ( $SiO_2 \cdot nH_2O$ ), порошки оксида циркония ( $ZrO_2$ ) (электролит №1) и оксида титана ( $TiO_2$ ) (электролит №2). Нанесение покрытий осуществлялось на установке «Micro Arc 3.0 System», в анодном потенциостатическом режиме, при использовании следующих параметров: длительность

импульса – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, длительность процесса – 5 мин, импульсное напряжение 350–500 В.

Покрyтия, сформированные в разных электролитах, отличались по толщине и шероховатости. В электролите №1 были получены покрyтия с толщиной 40–130 мкм и шероховатостью 4–12 мкм. Покрyтия, синтезированные в электролите №2, имели толщину и шероховатость, равные 38–140 мкм и 2,5–5,0 мкм, соответственно. Анализ морфологии поверхности покрyтий, проведенный с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что покрyтия обоих типов имеют пористую структуру и включают поры размером до 5–8 мкм (рис. 1). Частицы  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  также можно наблюдать на поверхности покрyтий (рис. 1 а и б, соответственно), как и фрагменты скелетов диатомей, вплавленных в покрyтия. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что в покрyтиях, полученных в электролите №1, присутствуют диоксид циркония в моноклинной и тетрагональной модификациях, и периклаз ( $MgO$ ). В покрyтиях, синтезированных в электролите № 2, идентифицируются форстерит ( $Mg_2SiO_4$ ), периклаз, а также рутил ( $TiO_2$ ).

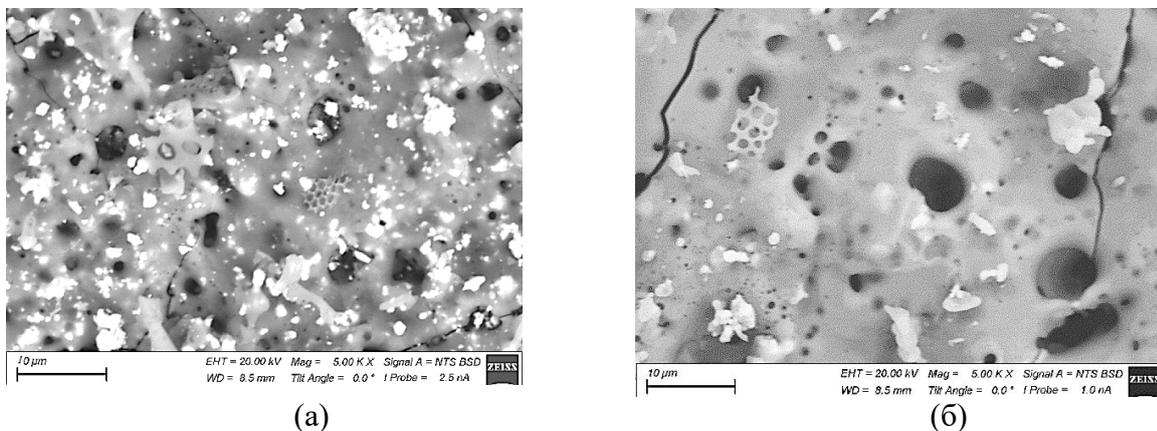


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности покрyтий на основе диатомита с частицами  $ZrO_2$  (а) и  $TiO_2$  (б), нанесенных при напряжении процесса 350 В; увеличение  $\times 5000$

Установлено, что коррозионная стойкость диатомитовых покрyтий повышается на 1–3 порядка после включения частиц  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , а также увеличивается их адгезионная стойкость. Оценка жизнеспособности клеток фибробластов мыши NIH/3T3 *in vitro* показала, что покрyтия, нанесенные на поверхность Mg сплава, значительно снижают его цитотоксичность.

### Литература:

1. Pavarini M., Moscatelli M., Candiani G., Tarsini P., et al. Influence of frequency and duty cycle on the properties of antibacterial borate-based PEO coatings on titanium for bone-contact applications // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 567. P. 150811.
2. Hassan S.F., Islam M.T., Saheb N., Baig M.M.A., Magnesium for Implants: A Review on the effect of alloying elements on biocompatibility and properties // Materials. 2022. V. 15. P. 5669.
3. Tian Q., Lin J., Castaneda L.R., et al. Nano-to-submicron hydroxyapatite coatings for magnesium-based bioresorbable implants – deposition, characterization, degradation, mechanical properties and cytocompatibility // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 810.
4. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K., Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. V. 8. P.799-818.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00141,  
<https://rscf.ru/project/23-29-00141/>.*

*Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН, г. Томск.*

УДК 544.015.4

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ СМЕШАННОГО ОРТОФЕРРИТА $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

Тиханова С.М., Попков В.И.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

tihanova.sof@gmail.com

**Аннотация.** Получены гексагональные, ромбические и кубические модификации смешанного ортоферрита  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) в низкотемпературной области. Исследованы особенности формирования и структурной трансформации нанокристаллов.

**Ключевые слова:** ортоферриты редкоземельных элементов, глицин-нитратное горение, фазовые переходы, структурные трансформации

Кристаллическая структура и функциональные свойства сложных оксидов со структурой перовскита ( $\text{ABO}_3$ ) могут быть изменены изовалентным замещением в *A*- и/или *B*-подрешетках. Класс соединений, в которых  $A = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$ , а  $B = \text{Fe}$  - это ортоферриты редкоземельных элементов (РЗЭ), которые интересны практически значимыми магнитными, электрическими и фотокаталитическими свойствами, а также кристаллической структурой, которая может претерпевать структурные превращения при замещении другими элементами [1]. В равновесных условиях ортоферриты РЗЭ формируются с ромбической структурой и пространственной группой *Pbnm*, в которой катион  $\text{Fe}^{3+}$  находится в октаэдрическом кислородном окружении  $[\text{FeO}_6]$ , а катион РЗЭ  $A^{3+}$  - в тригональной бипирамиде из кислород-анионов  $[\text{AO}_6]$ . Однако в неравновесных условиях для ортоферритов РЗЭ от Tb до Lu возможна кристаллизация в метастабильной гексагональной модификации (пространственная группа *P6<sub>3</sub>cm* или *P6<sub>3</sub>/mmc*) [2]. При этом для ортоферрита скандия, имеющего наименьший ионный радиус среди всего ряда РЗЭ, экспериментально установлено формирование в нанокристаллическом виде только кубической биксбитоподобной структуры (пространственная группа *Ia-3*), которая является для него термодинамически стабильной во всем диапазоне температур [3].

Ортоферрит лютеция, который имеет наименьший ионный радиус среди лантаноидов, способен к образованию нанокристаллов как стабильной ромбической, так и метастабильной гексагональной структуры. Стабилизация последней, как это было показано в работах по твердофазному и золь-гель синтезам ортоферрита, возможно при замещении части катионов  $\text{Lu}^{3+}$  на катионы  $\text{Sc}^{3+}$  в соответствующей подрешетке, то есть при получении  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Однако фазовые равновесия и превращения были изучены только для высокотемпературной области ( $T \geq 1100$  °C)[4], поэтому изучение низкотемпературной области представляет несомненный научный интерес.

В рамках данной работы проведено исследование особенностей формирования и структурной трансформации нанокристаллов  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) при температуре 900 °C с использованием двустадийного метода глицин-нитратного горения с последующей термообработкой, в результате чего были получены гексагональные, ромбические и кубические модификации смешанного ортоферрита. Показано, что замещение лютеция скандием в ортоферрите  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  в диапазоне  $0.2 \leq x \leq 0.5$  приводит к стабилизации гексагональной фазы *h*- $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  с размером частиц 21–43 нм. При этом предел замещения кубической модификации *c*- $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  составил  $x = 0.05$ , а размер частиц - 44–54 нм. Было показано, что при больших замещениях  $0.6 \leq x \leq 1$  наряду с гексагональной фазой происходит формирование ромбической фазы *o*- $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  с предельным замещением  $x = 0.7$  и размером частиц 89–125 нм. Таким образом, было проведено исследование процессов формирования и структурных превращений смешанного ортоферрита  $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) с использованием метода глицин-нитратного горения и установлены пределы замещения лютеция скандием для гексагональной и кубической

модификаций при температуре 900 °С.

## Литература:

1. The formation of nanocrystalline orthoferrites of rare-earth elements  $XFeO_3$  ( $X = Y, La, Gd$ ) via heat treatment of coprecipitated hydroxides / V. I. Popkov, E. A. Tugova, A. K. Bachina, O. V. Almyasheva // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Т. 87. – № 11. – С. 2516-2524.
2. Effect of spatial constraints on the phase evolution of  $YFeO_3$ -based nanopowders under heat treatment of glycine-nitrate combustion products / V. I. Popkov, O. V. Almyasheva, V. N. Nevedomskiy [и др.] // Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – № 17. – С. 20906-20912.
3. Solution combustion synthesis of iron-deficient  $Sc_{2-x}Fe_xO_3$  ( $x = 0.17-0.47$ ) nanocrystals with bixbyite structure: The effect of spatial constraints / V. I. Popkov, M. I. Chebanenko, M. I. Tenevich [и др.] // Ceramics International. – 2022. – Т. 48. – № 24. – С. 36046-36055.
4. Pakalniškis, A.; Alikin, D.O.; Turygin, A.P.; Zhaludkevich, A.L.; Silibin, M.V.; Zhaludkevich, D.V.; Niaura, G.; Zarkov, A.; Skaudžius, R.; Karpinsky, D.V.; et al. Crystal Structure and Concentration-Driven Phase Transitions in  $Lu_{(1-x)}Sc_xFeO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Prepared by the Sol-Gel Method. Materials 2022, 15, 1048. <https://doi.org/10.3390/ma15031048>

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00260).*

УДК 536.6

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАФНАТОВ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Баженова И.А.<sup>1,2</sup>, Гуськов А.В.<sup>1</sup>, Гагарин П.Г.<sup>1</sup>, Хван А.В.<sup>2</sup>, Гавричев К.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*avkhvan@gmail.com*

**Аннотация.** Были экспериментально определены энтальпии образования гафнатов  $RE_2Hf_2O_7$  (где RE- La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd) методами калориметрии сброса и растворения. Значения энтальпий образования становятся более положительными с увеличением ионных радиусов, что согласуется с данными для титанатов и цирконатов.

**Ключевые слова:** энтальпия образования, инкремент энтальпии, термодинамические свойства, гафнаты РЗЭ.

Керамики на основе системы  $RE_2O_3-Hf_2O$  со структурой пирохлора являются хорошими кандидатами для производства материалов для термо-барьерных покрытий благодаря высоким прочностным характеристикам, низкой теплопроводности и высоким температурам плавления [1,2]. Однако термодинамические свойства данных соединений недостаточно изучены. Гафнаты редкоземельных элементов со структурой пирохлора были ранее исследованы в работах Ushakov и др. [3] и Paputskii и др. [4]. Также энтальпии образования были рассчитаны методами ab-initio в работе Kowalski [5]. В работе Paputskii и др. [4] были получены энтальпии образования методом сжигания в калориметре для некоторых гафнатов редкоземельных элементов со структурой пирохлора и флюорита. Также данные для гафнатов лантана и гадолиния со структурой пирохлора были получены в работе Ushakov и др. [3]. Целью данной работы было определение энтальпий образования гафнатов редкоземельных элементов  $RE_2Hf_2O_7$  (где RE- La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd) методами высокотемпературной калориметрии сброса и растворения. Также были уточнены значения энтальпий сброса и растворения в молибдате натрия для  $RE_2O_3$  (RE - Nd, Eu, Gd) и инкремент энтальпии для  $Hf_2O$ .

Для определения энтальпий образования и инкремента энтальпии использовали метод калориметрии сброса и растворения. В ходе эксперимента использовали высокотемпературный микрокалориметр Тиан-Кальве Alexsys 1000 (Setaram, France),

оборудованный 3D Calvet сенсором. Запись выходящих сигналов калориметра и обработку результатов эксперимента проводили при помощи Calisto software (Setaram, France). Эксперименты по сбросу и растворению проводили при 1073 и 1123 К. Образцы растворяли в молибдате натрия ( $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$ ). Эксперимент проводили в атмосфере сухого воздуха. Экспериментальные данные для гафнатов, цирконатов и титанатов представлены на рисунке 1. В данной работе наблюдали практически линейную зависимость энтальпии образования гафнатов от атомного радиуса редкоземельного элемента. Энтальпия образования гафнатов, как правило, выше энтальпии образования цирконатов и титанатов. Некоторые отличия были отмечены только для соединений, содержащих La: в работах Ushakov и др. [3] были получены практически идентичные значения для цирконата ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : -107,3 кДж/моль) и гафната ( $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ : -107,4 кДж/моль) со структурой пирохлора; в настоящей же работе было получено более отрицательное значение для гафната лантана. На рисунке 2 приведены данные исключительно для гафнатов. Согласно данным работы, были получены несколько более положительные значения для энтальпии образования гафнатов гадолия и самария, нежели в работах Ushakov и др. [3] и Paputskii и др. [4]. Для гафната лантана полученное значение более отрицательное, чем в работе Ushakov и др. [3].

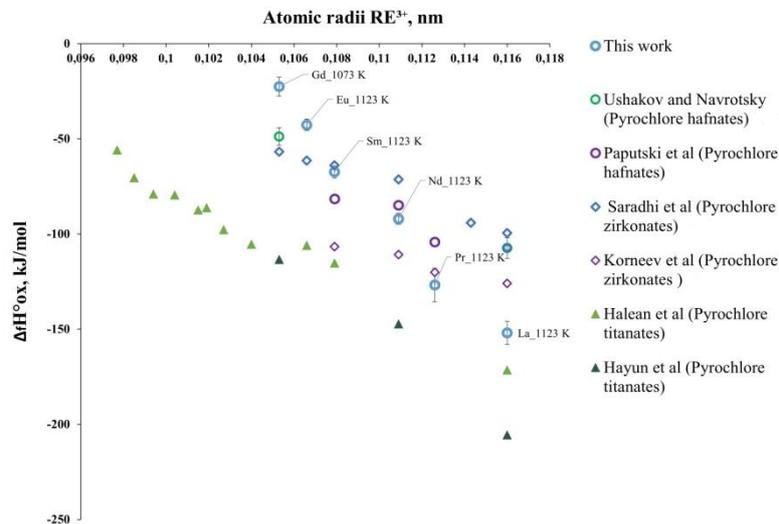


Рис. 1. Энтальпии образования для соединений со структурой пирохлора (титанатов, цирконатов и гафнатов). Данные для титанатов обозначены треугольниками, для цирконатов- ромбами, для гафнатов-кругами

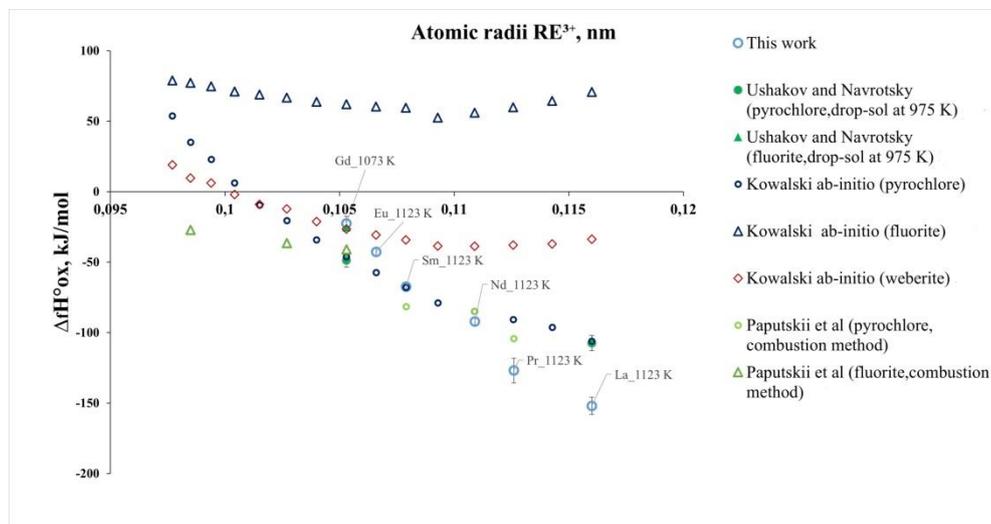


Рис. 2. Энтальпии образования для гафнатов со структурой пирохлора, согласно экспериментальным и теоретическим данным

## Литература:

1. Liu B, Liu YC, Zhu CH, Xiang HM, Chen HF, Sun LC, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials // J Mater Sci Technol. 2019. №.35. С.133–151
2. Sevastyanov V. G. et al. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> //European Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Т. 2013. №. 26. С. 4636-4644.
3. Ushakov S. V. et al. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates //Journal of the American Ceramic Society. 2007. Т. 90. №. 4. С. 1171-1176.
4. Paputskii N., Krzhizhanovskaya V. A., Glushkova V. B. Enthalpies of formation of rare earth hafnates and zirconates //Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy. 1974. Т. 10. №. 8. С. 1551-2.
5. Kowalski P. M. Formation enthalpy of Ln<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-type (B= Ti, Sn, Hf, Zr) compounds //Scripta Materialia. 2020. Т. 189. С. 7-10.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №18-13-00025).*

УДК 546.41.46

## ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р.

*Институт общей и неорганической химии, АН РУз, Ташкент, Узбекистан  
faha0101@mail.ru*

**Аннотация.** Исследованы фазовые взаимоотношения в системе MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в области высоких температур. Показано, что исходные компоненты системы – моноалюминат магния и моноалюминат кальция синтезированы золь-гель методом. Установлено образование твердых растворов ограниченного ряда моноклинных и кубических структур. Определены некоторые физико-химические характеристики синтезированных твердых растворов с общей формулой Ca<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** моноалюминаты, магний, кальций, твердый раствор, физико-химические характеристики.

Комплексное изучение физико-химических и физико-технических свойств тройной системы MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет важное значение для проектирования составов, установления технологических параметров в производстве керамических изделий технического и медицинского назначения, люминофоров, а также огнеупорных материалов, в частности шпинельных [1,2].

Исследование двойной оксидной системы MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, даёт возможность выявить условия образования твердых растворов при растворении одного компонента в другом, проследить за изменениями характера и температуры их плавления, кроме того решать некоторые общие вопросы структурной аналогии, в том числе с точки зрения катионного изоморфного явления. В связи с этим, в данной работе исследованы фазовые взаимоотношения в системе MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и их физико-химические свойства.

Для получения твердых растворов и изучения условий образования изоморфных атомов составили ряд исходных составов из синтезированных золь-гель методом MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> где в качестве исходных компонентов использованы соли алюминия, магния и кальция. Однородность полученных образцов контролировались рентгенофазовым и кристаллооптическим методам.

Приготовленные смеси из моноалюмината магния и кальция, в которых содержание каждого компонента увеличивали по 10 мол.%, тщательно перемешивали в агатовой ступке и формовали в виде таблеток. Далее приготовленные образцы подвергали термообработке в печи при интервале температур 1200-1500°C с выдержкой 240 мин при каждом промежутке заданной температуры. Рентгенофазовое и кристаллооптическое исследование образцов во всем концентрационном интервале показывают, что при взаимодействии алюмомагнезиальной шпинели из моноалюмината кальция в твердом состоянии и при

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

кристаллизации образуются непрерывные твердые растворы с общей формулой  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Некоторые физико-химические свойства, а также результаты индицирования рентгенограмм, полученных твердых растворов моноклинных и кубических структур на основе алюминатов магния и кальция приведены в таблице.

Приведенные результаты (табл.) на основе полученного рентгенофазового анализа показывают, что с увеличением концентрации моноалюмината кальция в твердом растворе  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  уменьшается значение параметров кристаллической решетки **-b** и **-c**, и пропорционально к этому увеличивается значение параметра **-a**. В составах 20 мол.%  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и 80 мол.% шпинели далее до 100 мол.% шпинели значение параметра кристаллической решетки **-a** уменьшается.

Таблица 1. Результаты индицирования рентгенограммы и некоторые физико-химические свойства синтезированных образцов

Соединения	Параметры кристалл. решетки, нм		Показатели светопреломления,		Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Т <sub>плав.</sub> °С
					$\rho_{\text{эсп.}}$	$\rho_{\text{выч.}}$	
			$N_g$	$N_p$			
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	a=0,870 b=0,809 c=1,519	$\beta=90.176^\circ$	1,665	1,644	2959	2943	1610±10
$\text{Ca}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,889 b=0,805 c=1,516	$\beta=90.174^\circ$	1,671	1,650	3016	3010	1575±10
$\text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,893 b=0,799 c=1,512	$\beta=90.171^\circ$	1,676	1,657	3065	3058	1650±20
$\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,899 b=0,795 c=1,509	$\beta=90.169^\circ$	1,681	1,661	3115	3005	1700±20
$\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,914 b=0,792 c=1,505	$\beta=90.166^\circ$	1,686	1,666	3170	3166	1775±15
$\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,918 b=0,788 c=1,502	$\beta=90.164^\circ$	1,692	1,671	3223	3215	1850±15
$\text{Ca}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,925 b=0,783 c=1,498	$\beta=90.161^\circ$	1,697	1,677	3290	3295	1925±10
$\text{Ca}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,861 b=0,778 c=1,495	$\beta=90.158^\circ$	1,703	1,682	3350	3364	1990±10
$\text{Ca}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,833		1,708	-	3415	3420	2040±10
$\text{Ca}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$	a=0,811		1,714	-	3480	3490	2085±10
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	a=0,808		1,719	-	3540	3580	2105±20

Результаты рентгенофазового анализа смеси исходных соединений манюалюмината магния и кальция и синтезированных твердых растворов на их основе приведены на рис. 1.

Из полученных результатов рентгенофазового анализа синтезированных образцов (табл. 1, рис.1) видно, что кристаллическая фаза обожженных образцов при температуре

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

1400°C, начиная от образца чистой исходной алюмомагнезиальной шпинели до образца содержанием 80 мол.% шпинели + 20 мол.% моноалюмината кальция кристаллизуется в кубической сингонии. Составы образцов, которые содержат 70 мол.% шпинели + 30 мол.% моноалюмината кальция и 60 мол.% шпинели + 40 мол.% моноалюмината кальция состоят из смеси кубических и моноклинных структур.

Остальные образцы имеющие в своем составе от 50 мол.% шпинели + 50 мол.% моноалюмината кальция до чистого моноалюмината кальция кристаллизуются в моноклинной сингонии с соответствующими параметрами элементарных ячеек. Рентгенофазовый анализ показал, что при увеличении количества содержания алюмомагнезиальной шпинели в составе твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  дифракционные максимумы заметно смещаются в сторону меньших углов.

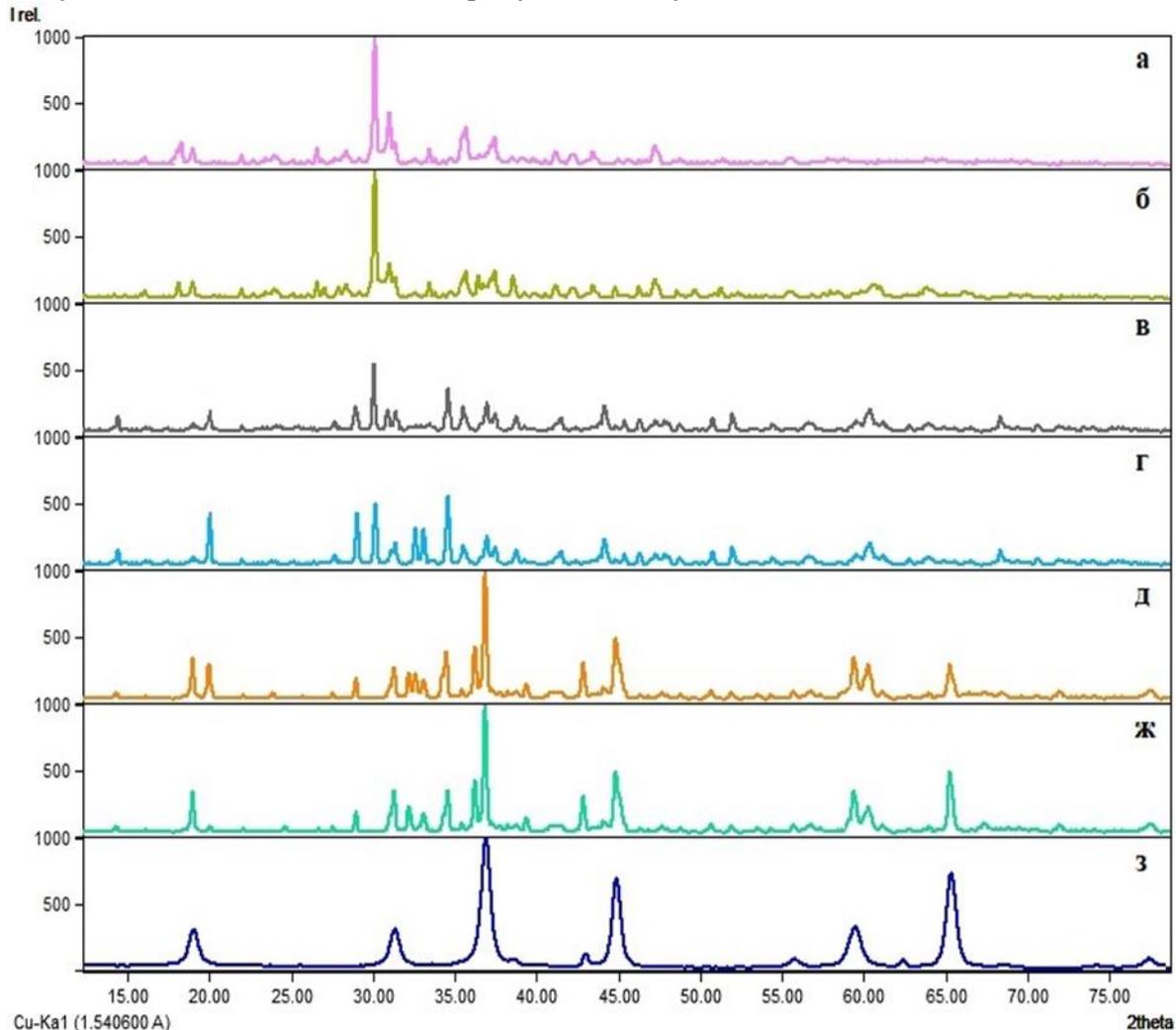


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , где: а –  $x=1$ ; б –  $x=0,9$ ; в –  $x=0,7$ ; г –  $x=0,5$ ; д –  $x=0,3$ ; ж –  $x=0,1$ ; з –  $x=0$ .

При этом следует отметить, что в процессе изучения систем  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$ , по изменению параметров кристаллической решетки, показателям светопреломления, рентгеновской и экспериментальной плотности в концентрационном интервале 60-70 мол.%  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и 30-40 мол.%  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , а также геометрия кривых фазового равновесия при температурах выше 1300°C позволяет предположить существование двухфазной области на основе моноалюминатов магния и кальция.

Таким образом, исследованием фазовых взаимоотношений в системе  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4$  синтезированных золь-гель методом в области высоких температур установлено образование твердых растворов ограниченного ряда моноклинных и кубических

структур. Определены некоторые физико-химические характеристики синтезированных твердых растворов с общей формулой  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

### Литература:

1. Вернигора Н.К., Шабанова Г.Н. Логвинков С.М., и др. Равновесные комбинации фаз в субсолидусе системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ . // Ж. Огнеупоры и техн. керамика. 2006. № 2. С.2-6.
2. Antonio H. De Aza, Juan E. I. Pilar P., Salvador De Aza. Ternary System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ : Part II, Phase Relationships in the Subsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$  // J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol.83. Iss.4. P.919-927.

УДК 546.8+54-113+54.04

### СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (M = Nd, La, Eu) ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Шугуров С.М.<sup>1,2</sup>, Лопатин С.И.<sup>1,2</sup>, Курапова О.Ю.<sup>2</sup>, Селютин А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия  
transformer2002@yandex.ru

**Аннотация.** Методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследованы процессы испарения и определены стандартные энтальпии образования цирконатов лантана, неодима и европия.

**Ключевые слова:** высокотемпературная масс-спектрометрия, энтальпии, пирохлоры, цирконаты РЗЭ

Перспективы использования оксидных материалов на основе диоксида циркония и оксидов редкоземельных элементов требуют исследования их физико-химических характеристик. Основу при проведении термодинамического моделирования процессов, протекающих при высоких температурах, в условиях вакуума или агрессивной среды составляют экспериментальные данные по определению термодинамических свойств соединений на основе диоксида циркония и оксидов лантаноидов, которые изучены недостаточно полно, а для ряда веществ и вовсе отсутствуют.

В работе выявлены температурные пределы термической устойчивости и характера парообразования цирконатов лантана, неодима и европия, определены термодинамические свойства  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (кр),  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (кр),  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (кр) при высоких температурах в целях разработки термодинамических основ получения новых высокотемпературных функциональных материалов на основе соединений диоксида циркония и оксидов лантаноидов.

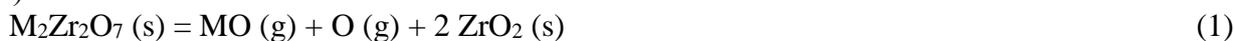
Термодинамические свойства  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (кр) и  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (кр) изучались методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 25 В. Образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью  $\pm 10$  в температурном интервале 1727-2427 °С. В один из отсеков камеры загружали изучаемый цирконат, а во второй, сравнительный, индивидуальный оксид неодима или европия.

В масс-спектрах пара над цирконатами лантана, неодима и европия в температурных интервалах 2006-2332, 1875-1994 и 1697-1942 °С соответственно фиксировались пики ионов  $\text{M}^+$  и  $\text{MO}^+$  (M = La, Nd, Eu). Измеренные энергии появления  $\text{La}^+(5.8)$ ,  $\text{LaO}^+(5.1)$ ,  $\text{Nd}^+(10.3)$ ,  $\text{NdO}^+(5.2)$ ,  $\text{Eu}^+(5.8)$  и  $\text{EuO}^+(6.6)$  эВ совпали величинами, полученными при исследовании парообразования индивидуальных оксидов лантана, неодима и европия. При изотермическом испарении при постоянной температуре, интенсивности ионных токов  $\text{M}^+$  и  $\text{MO}^+$  некоторое время оставались постоянными, а затем постепенно снижались. При повышении температуры до 2427-2477 °С интенсивности ионных токов  $\text{M}^+$  и  $\text{MO}^+$  возрастали, а в масс-

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

спектре пара появлялись пики ионов  $ZrO^+$  и  $ZrO_2^+$  с энергиями появления 6.2 и 9.6 эВ, свидетельствующие о начале перехода в пар диоксида циркония [40]. Полное удаление диоксида циркония из образца происходило при температуре порядка 2627 °С.

Анализ масс-спектров пара и величины энергий появления ионов свидетельствуют о том, что испарение цирконатов лантана, неодима и европия может быть описано уравнениями (1) и (2).



Измерение температурной зависимости интенсивности ионного тока  $LaO^+$  в температурном интервале 2006-2332 °С, суммарной интенсивности ионных токов  $Nd^+$  и  $NdO^+$  в температурном интервале 1875-1994 °С, а также ионных токов  $Eu^+$  и  $EuO^+$  в температурном интервале 1697-1942 °С, а также определение парциальных давлений молекулярных форм пара методом сравнения ионных токов по уравнениям (3)-(5) с использованием индивидуальных  $M_2O_3$  в качестве стандарта давления, загруженного в сравнительный отсек сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры, позволило получить уравнения зависимости логарифма парциальных давлений  $LaO$  над  $La_2Zr_2O_7$ ,  $NdO$  над  $Nd_2Zr_2O_7$ , а также  $Eu$  и  $EuO$  над  $Eu_2Zr_2O_7$  от обратной температуры, уравнения (3)-(9).

$$p(NdO) = p_0(NdO) \frac{I(NdO^+) + I(Nd^+)}{I_0(NdO^+) + I_0(Nd^+)} \quad (3)$$

$$p(Eu) = p_0(Eu) \frac{I(Eu^+)}{I_0(Eu^+)} \quad (4)$$

$$p(EuO) = p_0(EuO) \frac{I(EuO^+)}{I_0(EuO^+)} \quad (5)$$

Здесь  $p$  и  $I$  – парциальное давление и интенсивность ионного тока соответственно. Нижний индекс «0» относится к индивидуальному оксиду  $M_2O_3$ .

$$p(LaO, Pa) = -\frac{32641 \pm 41201}{T} + (13.12 \pm 0.49) \quad (6)$$

$$p(NdO, Pa) = -\frac{31931 \pm 407}{T} + (13.56 \pm 0.17) \quad (7)$$

$$p(Eu, Pa) = -\frac{29216 \pm 1514}{T} + (12.15 \pm 0.27) \quad (8)$$

$$p(EuO, Pa) = -\frac{30837 \pm 1330}{T} + (13.64 \pm 0.24) \quad (9)$$

Измерение температурных зависимостей интенсивности ионных токов  $M^+$  и  $MO^+$  в масс-спектрах пара над индивидуальными оксидами лантана, неодима и европия, а также над цирконатами лантана, неодима и европия позволило определить величины энтальпий реакций (1) и (2) для середины температурного интервала измерений по уравнению (10).

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial 1/T} = -\frac{\Delta_r H(T)}{R} \quad (10)$$

Полученные значения энтальпий реакций (1) в совокупности с величинами энтальпий образования  $ZrO_2$  (кр),  $O$  (газ),  $LaO$  (газ),  $La_2O_3$  (кр),  $NdO$  (газ),  $EuO$  (газ),  $Nd_2O_3$  (кр) и  $Eu_2O_3$  (кр) позволили вычислить величины стандартных энтальпий образования цирконатов лантана, неодима и европия, а также энтальпии образования этих соединений из соответствующих твердых оксидов.



Полученные данные представлены в таблице.

Таблица. Стандартные энтальпии образования изученных кристаллических цирконатов редкоземельных элементов из простых тел и соответствующих твердых оксидов.

Цирконат	$-\Delta_f H(298)$ кДж/моль	$-\Delta_f H_{ox}(298)$ кДж/моль
$La_2Zr_2O_7 (s)$	4137±71	142±71
$Nd_2Zr_2O_7 (s)$	4073±24	66±25
$Eu_2Zr_2O_7 (s)$	3928±77	65±77

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ:  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
И  
ПРИРОДОПОДОБНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ**

УДК 54.057

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ МОНОФАЗЫ ЛИНТИСИТА И ИВАНЮКИТА

Калашникова Г.О.<sup>1</sup>, Николаев А.И.<sup>1,2</sup>, Папынов Е.К.<sup>3</sup>, Герасимова Л.Г.<sup>1,2</sup>, Яковенчук В.Н.<sup>1,4</sup>,  
Паникоровский Т.Л.<sup>1</sup>, Самбуров Г.О.<sup>1</sup>, Селиванова Е.А.<sup>1,4</sup>, Пахомовский Я.А.<sup>1,4</sup>,  
Тананаев И.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук РАН», Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>3</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток (п. Аякс), Россия

<sup>4</sup>Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

g.kalashnikova@ksc.ru

**Аннотация.** В работе представлены особенности гидротермального синтеза аналогов минералов группы иванюкита и линтисита. Отмечены сложности в этапах получения каждого из веществ. Приведены данные по перекристаллизации исходных соединений в случае их высокотемпературной термической обработки.

**Ключевые слова:** минерал, титаносиликат, гидротермальный синтез, керамика

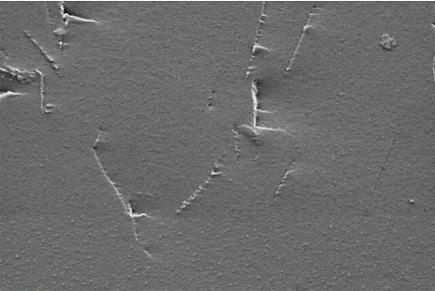
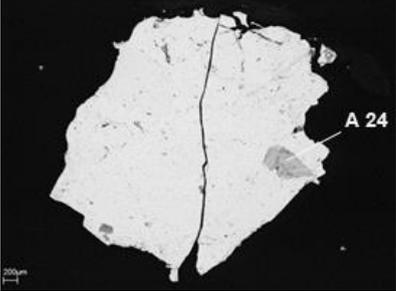
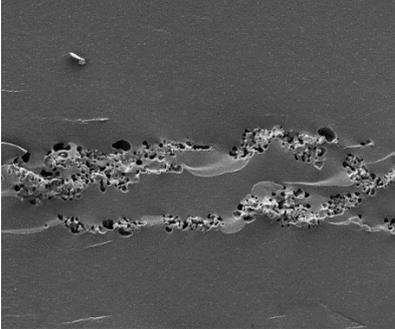
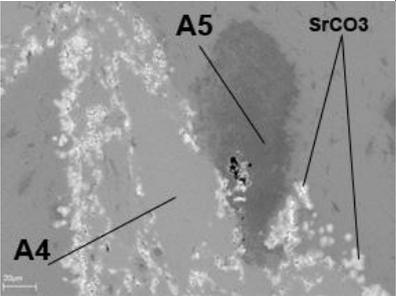
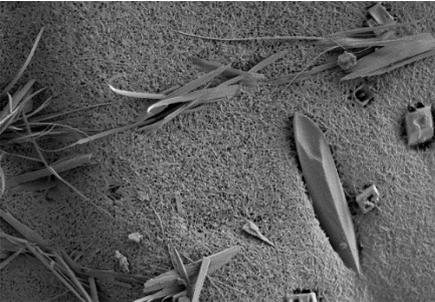
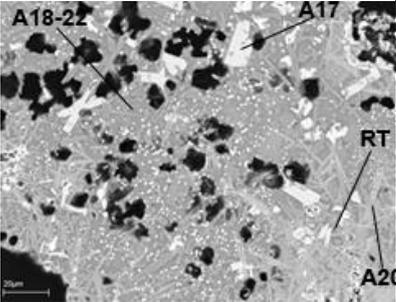
Гидротермальный синтез новых аналогов титаносиликатных минералов является актуальной темой для исследований в области материаловедения, поскольку многие минералы обладают уникальным в своем роде строением кристаллической структуры и, соответственно, физическими, химическими и биоцидными свойствами [1, 2]. Часть аналогов для природных объектов возможно синтезировать только при температурах, находящихся в диапазоне сверхкритического состояния воды (температурный диапазон выше 350°C). Как правило, методика получения таких материалов значительно ограничена техническими характеристиками сосудов гидротермального синтеза, их исполнением и стоимостью. Что накладывает некоторые ограничения с точки зрения экономической рентабельности осуществления подобных процессов в промышленных масштабах. Поэтому, поиск условий, при которых возможно получать аналогичные соединения, но при более низких температурных режимах и упрощенных прочих параметрах, остается открытым вопросом. Так, в настоящее время синтетические аналоги группы линтисита и иванюкита возможно получать при температурах, не превышающих 250°C. Однако, механизм кристаллизации сопутствующих им титаносиликатных фаз ситинакита, паранатисита, натисита, зорита до сих пор остается изученным не до конца.

Для аналогов линтисита и иванюкита интересным является также и то, что оба представителя синтетического происхождения способны перекристаллизовываться в новые минералоподобные материалы (рутил, голландит, пирохлор, лейцит) при их термической обработке выше 450°C [3]. Это позволяет дополнительно рассматривать данные соединения в качестве перспективных титанатных матриц для локализации в их структуре радиоизотопов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. Работа по превращению образцов синтетического иванюкита (SIV) в керамику проводилась в Дальневосточном федеральном университете при помощи печи электроимпульсного SPS-спекания, применяемой в исследованиях специалистов ДВФУ преимущественно для изготовления керамических имплантов.

Необходимо отметить, что состав керамики, полученной на основе синтетического аналога иванюкита до 600°C, достаточно однородный. В случае термической обработки материала при температуре 600°C наблюдается изменение цвета керамики с серо-бежевого на голубо-синий, происходит кристаллизация пирохлороподобной фазы (Табл.1, А4), лейцитоподобной фазы (Табл.1, А5) и локальных зон с фазой SrCO<sub>3</sub> в составе керамики.

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Образцы керамики, полученной на основе синтетического аналога иванюкита (SIV) в диапазоне температур от 600 до 1000°C

Фото керамики	SEM - фото поверхности керамики	Полированный срез образца керамики
<b>SIV 600°C</b>		
		
<b>SIV Sr 600°C</b>		
		
<b>SIV Sr 1000°C</b>		
		

Для образца, спеченного при температуре 1000°C, отмечено образование фазы  $(\text{Na,K,Sr})_3\text{Ti}_2\text{Si}_5$  (Табл.1, A18-22), пирохлороподобной  $(\text{Sr}_2\text{Ti}_3\text{Si}_2)$  фазы (Табл.1, A17), фазы  $\text{Sr}(\text{Na,K})\text{Ti}_3\text{Si}_3$  (Табл.1, A20) и рутила (RT), являющихся стабильными фазами к внешнему воздействию в случае их природных прототипов.

### Литература:

1. Kalashnikova G.O., Zhitova E.S., Selivanova E.A., et al. The new method for obtaining titanosilicate AM-4 and its decationated form: crystal chemistry, properties and advanced areas of application // Microporous and Mesoporous materials. 2021. 313. 110787.
2. Andrea Torre-Celeizabal et al. Biopolymer-based mixed matrix membranes (MMMs) for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: experimental and modeling evaluation membranes. 2022. 11. 561.
3. Britvin S.N., Gerasimova L.G., Ivanyuk G.Yu., et al. Application of titanium-containing sorbents for treating liquid radioactive waste with the subsequent conservation of radionuclides in Synroc-type titanate ceramics // Theoretical foundations of chemical engineering. 2016. Vol. 50. № 5. P. 598 – 606.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-77-10103), исследование кристаллической структуры минералов; в рамках темы НИР № 122022400362-6 (гидротермальный синтез аналогов минералов)*

УДК 621.762

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Витязь П.А.<sup>1</sup>, Хейфец М.Л.<sup>2</sup>, Сенюць В.Т.<sup>1</sup>, Афанасьев В.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

ул. Академическая, 12, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Институт прикладной физики НАН Беларуси,

ул. Академическая, 16, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. акад. С.С. Соболева СО РАН,  
проспект акад. Коптюга, 3, г. Новосибирск, 630090, Российская Федерация

mlk-z@mail.ru

**Аннотация.** В результате физико-химического анализа топологической модели предложена диаграмма состояния углерода, в зависимости от температуры и давления, учитывающая поглощение энергии, при возрастающей скорости образования структур и фаз. Диаграмма отражает новые области формирования фаз синтетических и природных алмазов, включающие импактные высокодефектные алмазы, а также переходные области выпадения из жидкости как ультрадисперсных алмазов, так и микрогруппировок графита.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, топологическая модель, диаграмма состояния, углерод, графит, синтетический и природный алмаз.

Изучение минералов, обнаруженных в кратере Попигайского месторождения, показало присутствие в них разнообразных углеродных, в том числе и алмазоподобных, а также других переходных структур, сформированных в результате столкновения метеорита с графитосодержащими породами.

Для изучения процессов образования структур целесообразно на основе кристаллохимических представлений, по диаграммам состояния рассматривать связь степеней свободы физико-химической системы с формирующимися фазами, определять рациональное число и структуру взаимосвязей степеней свободы [1].

Рассматривать образование структур и фаз по диаграммам – геометрическим образам соотношений состав – свойство системы позволяет физико-химический анализ сложных систем [2,3]. Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н.С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия [4]. Согласно принципу соответствия, на диаграмме каждой фазе должен отвечать определенный геометрический образ, а в соответствии с принципом непрерывности, этот образ должен быть непрерывным.

Цель работы – определить на основе кристаллохимических представлений, по диаграмме состояния физико-химической системы при образовании углеродных, в том числе алмазоподобных и других комплексных структур, положения линий, описывающих фазовые переходы, их количество, возрастающее в результате формирования промежуточных фаз и переходных структур.

Анализ быстротекающих процессов образования разнообразных структур и фаз при высоких давлениях и температурах формирования синтетических и природных алмазов, для их идентификации потребовал изучения топологической модели диаграммы состояния углерода [5], а также возможных путей ее трансформации, с учетом диссипации поглощаемой энергии.

Формирование новых связей на графе рассматривалось поэтапно (рис.1), в соответствии со вторым принципом Н.С. Курнакова: соответствия топологической модели физико-химической системе. Степени свободы системы  $S=C_6+1$ , определялись через число связанных кусков графа  $C_6$ . При этом следили за тем, чтобы добавление новых элементов (вершин, граней, ребер) не изменяло число степеней свободы (табл.1).

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Построение диаграммы состояния углерода (рис.2), проводилось по топологической модели (рис.1), в соответствии с первым принципом Н.С. Курнакова: непрерывности свойств физико-химической системы, в зависимости от температуры  $T$  и давления  $P$ , с учетом поглощаемой при возрастающей скорости синтеза структур энергии  $E$ .

Трансформация (рис.1, а-в) топологической модели проводилась на принятой за основу [5], соответствующей (табл.1, первая строка), фазовой диаграмме состояния углерода (рис.1, а). С учетом образования дополнительной фазы (рис.1, б), появляется вершина графа, а, следовательно, соответствующая грань и два ребра, ее отделяющие (табл.1, вторая строка).

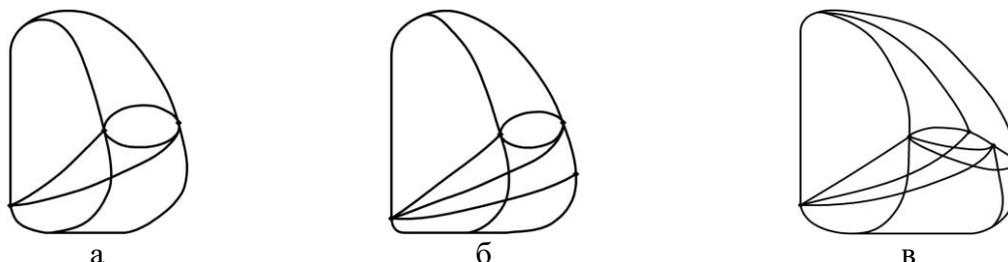


Рис.1. Трансформация (а-в) топологической модели, соответствующей фазовой диаграмме состояния углерода (а), с учетом появления дополнительной фазы (б), различной последовательности выделения твердых фаз и кинетики неравновесного процесса выделения фаз (в)

Таблица 1. Формирование связей на топологической модели диаграммы состояния углерода, в которой:  $B$  – число вершин,  $\Gamma$  – число граней,  $P$  – число ребер,  $C_6$  – число связных кусков графа,  $C$  – число степеней свободы системы

Формирование связей топологической модели	Степени свободы физико-химической системы $B + \Gamma - P = C_6 + 1 = C$
рис.1, а	$3 + 7 - 8 = 1 + 1 = 2$
рис.1, б	$4 + 8 - 10 = 1 + 1 = 2$
рис.1, в	$5 + 11 - 14 = 1 + 1 = 2$

Так как образуется новая фаза, то кристаллизация фаз имеет разные варианты и происходит в общем случае не одновременно, поэтому за солидусом, выделяются переходные зоны для различной последовательности выпадения твердых фаз из расплава. С учетом кинетики переходного процесса выделения фаз, сходного с перитектическим (рис.1, в), на топологической модели появляются три новые грани, четыре ребра и вершина (табл.1, третья строка).

В результате, фазовая диаграмма состояния углерода, в зависимости от температуры  $T$  и давления  $P$ , с учетом поглощаемой энергии  $E$  (рис.2), при возрастающей скорости синтеза структур имеет область, включающую импактные алмазы, а также переходные области выпадения из жидкости ультрадисперсных алмазов и микрогруппировок графита.

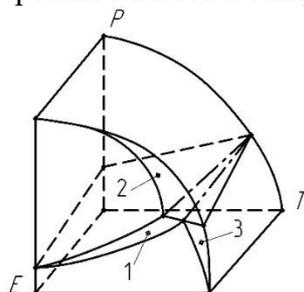


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния углерода, в зависимости от температуры  $T$  и давления  $P$ , с учетом поглощаемой энергии  $E$ , при возрастающей скорости синтеза структур: 1 – область включающая импактные алмазы; 2 – область выпадения из жидкости ультрадисперсных алмазов; 3 – область выпадения микрогруппировок графита

Таким образом, анализ трансформации топологической модели позволил предложить фазовую диаграмму состояния углерода, в зависимости от температуры  $T$  и давления  $P$ , учитывающую поглощение энергии  $E$ , при возрастающей скорости синтеза структур. Диаграмма отражает новые области образования фаз при формировании синтетических и природных алмазов, включающие импактные высокодефектные алмазы, а также переходные области, связанные с выпадением из жидкости как ультрадисперсных алмазов, так и микрогруппировок графита.

### Литература:

1. Хейфец, М.Л. О самоорганизации процессов формирования свойств поверхностного слоя при комбинированных методах обработки металлов / М.Л. Хейфец // Доклады АН Беларуси, 1995, Т.39, № 2. – С.109-113.
2. Аносов, В.Я. Основы физико - химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. - М.: Наука, 1976. - 504 с.
3. Хейфец, М.Л. Анализ процессов самоорганизации при обработке металлов по диаграммам состояний физико-химических систем / М.Л. Хейфец // Доклады АН Беларуси, 1995, Т.39, № 6. – С.109-113.
4. Курнаков, Н.С. Введение в физико - химический анализ / Н.С. Курнаков. - М. - Л.: Издательство АН СССР, 1940. – 562 с.
5. Витязь, П.А. Анализ метастабильных и неравновесных процессов по диаграммам состояния при синтезе сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, М.Л. Хейфец // Доклады НАН Беларуси, 2007, Т. 51, № 2. – С.95-99.

УДК 548

### СТРУКТУРНЫЕ АРХЕТИПЫ МИНЕРАЛОВ КАК ОСНОВА ИЗУЧЕНИЯ КВАНТОВОЙ ЗАПУТАННОСТИ

Шванская Л.В.<sup>1</sup>, Чареев Д.А.,<sup>2</sup> Васильев А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского (ИЭМ  
РАН), Черноголовка, Россия  
lshvanskaya@mail.ru

**Аннотация.** Будут представлены данные о современном состоянии исследований природоподобных соединений с медными подрешетками типа квадратной кагоме. В таких фазах может реализоваться спин-жидкостное поведение, востребованное для развития квантовой информатики.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, высокотемпературный синтез, решетки кагоме, магнитное упорядочение.

Квантовая запутанность - это квантово - механическое явление, при котором основное состояние системы многих тел описывается единой волновой функцией, независимо от того, насколько далеко друг от друга в пространстве находится каждое отдельно взятое тело. Квантовая запутанность, наряду с отсутствием магнитного упорядочения при приближении к температуре абсолютного нуля являются основными свойствами квантовых спиновых жидкостей, особого экзотического состояния материи. Теоретически существование квантовой спиновой жидкости было предсказано Ф. Андерсоном в 1973 году. Жидкостью такое состояние называется, поскольку спины атомов флуктуируют, подобно частицам вещества в обычном жидком агрегатном состоянии и в противоположность строгой ориентации спинов, их «закристаллизованности», вдоль каких-либо направлений кристаллической структуры при наступлении ферромагнитного или антиферромагнитного упорядочения.

На протяжении нескольких десятилетий экспериментаторы искали соединения, в которых могло бы реализоваться состояние квантовой спиновой жидкости. Потенциально кандидатами в спиновые жидкости могут быть фазы, в кристаллических структурах которых

имеются низкоразмерные и/или треугольные мотивы, образованные катионами переходного металла. В первом случае, магнитное упорядочение невозможно в силу теоремы Мермина-Вагнера, согласно которой, фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние запрещен в системах с короткодействующими взаимодействиями при размерности системы меньше двух; во-втором случае, вследствие наличия фрустраций магнитных обменных взаимодействий. Самым известным на сегодняшний день мотивом кристаллических структур, демонстрирующих сильно-фрустрированные состояния, является гексагональная решетка «кагоме». Именно такой мотив, образованный катионами двухвалентной меди является особенностью кристаллической структуры минерала герберсмитита  $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ , который стал первым неорганическим соединением, «официально принятым» в 2012 году в квантовые спиновые жидкости. Синтетический аналог  $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$  показал отсутствие магнитного упорядочения вплоть до 50 мК [1]. Другие минералы с медными подсистемами типа гексагональной решетки кагоме, вследствие ее искажения демонстрируют переходы в магнитоупорядоченное состояние. Среди этих минералов, например, фольбортит  $Cu_3V_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , эдвардсит  $Cd_2Cu_3(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 4H_2O$ , францисит  $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$ , и др. Таким образом, на протяжении нескольких десятилетий соединения с гексагональными кагоме-подобными структурными фрагментами являлись одними из самых востребованных для поиска кандидатов со свойствами спиновой жидкости.

В 2021 году внимание мирового научного сообщества было обращено на так называемые квадратные решетки кагоме – мотив, в котором треугольники образуют четырех и восьмиугольные кольца (рис. 1, верхняя вставка). Теоретические исследования этой системы были начаты еще с работы [2] начала 21 века. Экспериментальное же подтверждение спин-жидкостного поведения соединений с магнитной подструктурой типа квадратного кагоме из  $Cu^{2+}$  катионов со спином  $\frac{1}{2}$  было подтверждено впервые для минералоподобного оксокупрата сульфата хлорида  $KCu_6AlBiO_4(SO_4)_5Cl$  [3]. Оказалось, что мотив квадратного кагоме также реализуется в других медь-содержащих соединениях, многие из которых являются минералами фумарол. Среди которых: набокоит  $KCu_7TeO_4(SO_4)_5Cl$ , атласовит  $KCu_7FeBiO_4(SO_4)_5Cl$ , эласмохлоит  $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$  и фавроит  $PbCu_6BiO_4(SeO_3)_4(OH) \cdot H_2O$ , последний гидротермального происхождения. Все эти минералы являются достаточно редкими, поэтому экспериментальное исследование их физических свойств затруднено.

Нами были изучены термодинамические свойства фосфата хлорида натрия, висмута и меди,  $Na_6Cu_7Bi(PO_4)_4O_4[Cl_{2.23}(OH)_{0.77}]$ , полученного методом гидротермального синтеза [3], который показал отсутствие магнитного упорядочения до 50 мК. Исследование его кристаллической структуры показало, что в медной подсистеме этого соединения присутствуют дополнительные катионы меди, находящиеся выше и ниже плоскости квадратного кагоме. Эти дополнительные катионы маскируют свойства основной матрицы, внося парамагнитный вклад в общее поведение системы [3]. Поэтому представляло интерес получение и исследование физических свойств фаз с собственно мотивом квадратного кагоме.

Методом газотранспортной реакции был получен синтетический аналог минерала эласмохлоита,  $Na_3Cu_6BiO_4(SO_4)_5$ . Синтез проводился в запаянных кварцевых ампулах в градиенте температур 580-660° С. Для синтеза в качестве источников меди использовали  $CuO$  и медный купорос  $CuSO_4 \cdot 2H_2O$ , который предварительно отжигался при температуре 200° С для удаления молекул воды. Затем смесь из реактивов  $Na_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $CuO$ ,  $Bi_2O_3$  взятых в мольных соотношениях  $Na:Cu(CuO):Cu(CuSO_4):Bi = 6:7:5:2$ , тщательно перетерли и помещали в ампулы. К содержимому добавляли в качестве транспортных агентов  $I_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $NH_4Cl$ , ампулы вакуумировали и запаивали. Синтез осуществляли в течение 30 дней. В результате были получены пластинчатые кристаллы (рис. 1, вставка) темно-зеленого цвета размером до 5 мм. По данным микронзондового анализа кристаллы содержат атомы Na, Cu, Bi, S и O. Приблизительное соотношение катионов соответствует химической формуле минерала эласмохлоита.

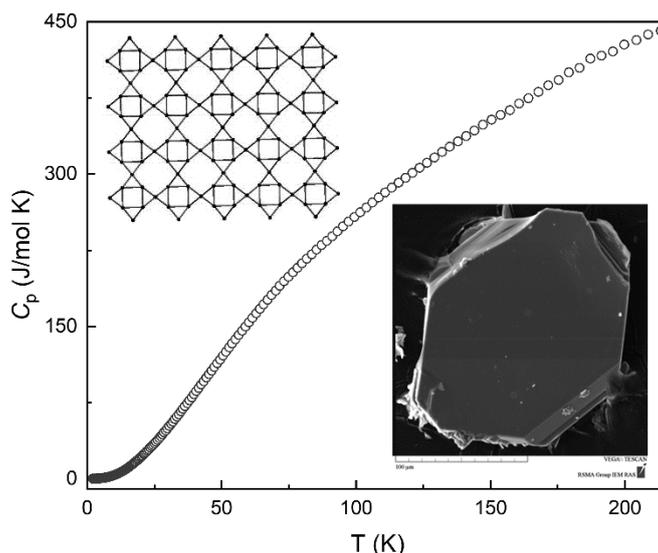


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости для  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ . На верхней вставке: структурный мотив из катионов двухвалентной меди - квадратная решетка кагоме. На нижней вставке: СЭМ изображение монокристалла  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ .

По данным предварительного монокристалльного анализа, выполненного на дифрактометре XCalibur, измеренные параметры элементарной ячейки синтезированных монокристаллов составили:  $a = 10.2068(2)$ ,  $b = 9.9885(2)$ ,  $c = 20.9214(4)$  Å,  $\beta = 101.945(2)$ ,  $V = 2086.76$  Å<sup>3</sup>. Эти значения близки к метрикам ячейки природной фазы:  $a = 10.1273(9)$ ,  $b = 10.1193(8)$ ,  $c = 21.1120(16)$ ,  $\beta = 102.272(8)$ ,  $V = 2114.1(3)$  Å<sup>3</sup> [5]. Сопутствующей фазой при кристаллизации  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$  были игольчатые кристаллы светло-зеленого цвета, идентифицированные как  $\text{Bi}_2\text{CuO}_3\text{SO}_4$ , с кристаллической структурой, производной от структуры редкого вторичного минерала глета  $\text{PbO}$ .  $\text{Bi}_2\text{CuO}_3\text{SO}_4$  впервые был получен в условиях давления 1 ГПа и температуры 600°C [6].

Теплоемкость для синтезированного  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$  была измерена релаксационным методом на установке PPMS фирмы QuantumDesign (Physical Properties Measurement System PPMS 9). Масса таблетки изготовленной прессованием кристаллов составила 4.7 мг. Температурная зависимость теплоемкости,  $C_p(T)$ , представлена на рис. 1. Во всем температурном диапазоне отсутствуют аномалии, указывающие на установление дальнего магнитного порядка. Таким образом, синтезированное соединение перспективно для дальнейшего изучения его магнитного поведения.

### Литература:

1. Han T., Helton, J., Chu, S. et al. Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet // Nature. 2012. V. 492. P. 406–410.
2. Siddharthan R. and Georges A. Square kagome quantum antiferromagnet and the eight-vertex model // Physical Review B. 2001. V. 65. P. 014417.
3. Fujihala M., Morita K., Mole R., Mitsuda S., Tohyama T., Yano Sh., Yu D., Sota Sh., Kuwai T., Koda A., Okabe H., Lee H., Itoh Sh., Hawaii T., Masuda T., Sagayama H., Matsuo A., Kindo K., Ohira-Kawamura S., Nakajima K. Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet // Nature Communication. 2020. V.11. P. 3429.
4. Yakubovich O. V., Shvanskaya L.V., Kiriukhina G. V., Volkov A. S., Dimitrova O. V., Vasiliev A. N.. Hydrothermal synthesis and a composite crystal structure of  $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$  as a candidate for quantum spin // Inorganic Chemistry. 2021. V. 60. №15. P. 11450–11457.
5. Pekov I.V., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Sidorov E.G. Elasmochloite,  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ , a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Eur. J. Miner. 2019. V. 31. № 5-6. P. 1025-1032.
6. Siidra O., Charkin D., Plokhikh I., Nazarchuk E., Holzheid A., Akimov G. Expanding Family of Litharge-Derived Sulfate Minerals and Synthetic Compounds: Preparation and Crystal Structures of  $[\text{Bi}_2\text{CuO}_3]\text{SO}_4$  and  $[\text{Ln}_2\text{O}_2]\text{SO}_4$  (Ln = Dy and Ho). // Minerals. 2020. V. 10. P. 887.

УДК 546.7

## ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ НАДГРУППЫ КОЛУМБИТА: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ, ТОПОЛОГИИ, СИММЕТРИИ И КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

Аксенов С.М.<sup>1</sup>, Чуканов Н.В.<sup>2</sup>, Пазеро М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>Università di Pisa, Pisa, Italy

aks.crys@gmail.com

**Аннотация.** Надгруппа колумбита объединяет большое число сложных оксидов со стехиометрией  $MO_2$ , где  $M$  – переходный металл. Основу их структуры составляют зигзагообразные октаэдрические цепочки. Различные типы катионного упорядочения приводят к выделению отдельных структурных групп.

**Ключевые слова:** надгруппа колумбита, иксиолит, плотнейшая упаковка, катионное упорядочение, сложные оксиды.

Среди природных и синтетических оксидов  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $^{VI}Ge^{4+}$ ,  $^{VI}Si$ ,  $^{VI}Mn^{4+}$ ,  $^{VI}Pb^{4+}$ ,  $^{VI}Te^{4+}$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  и  $W^{6+}$  существует обширное семейство со стехиометрией  $MO_2$  и кристаллическими структурами, родственными минералу колумбиту [1]. Интерес к данному семейству связан не только с геологической важностью данных минералов [2], которые являются рудами на большое число стратегических металлов, но также и благодаря своим физическим свойствам [3–5]. На основе данных об их топологии была предложена систематика, которая позволила классифицировать все известные соединения, а также существенно расширить данные об их кристаллохимии. Критерии для отнесения соединения к надгруппе колумбита следующие [1]:

1. Общая стехиометрия  $MO_2$ ;
2. В основе кристаллической структуры лежит гексагональная анионная плотнейшая упаковка (*hcp*);
3. В плотнейшей упаковке  $M$ -катионы заполняют только октаэдрические пустоты;
4. В структурах могут присутствовать только зигзагообразные цепочки из реберносвязанных  $MO_6$ -октаэдров с идеализированной стержневой симметрией  $\approx 2/c11$  (Рис. 1).

Применение данных критериев позволяет однозначно отделить от надгруппы колумбита оксиды с аналогичной стехиометрией, но относящиеся к структурному типу рутила, в частности, благодаря критерию 4 (Рис. 1).

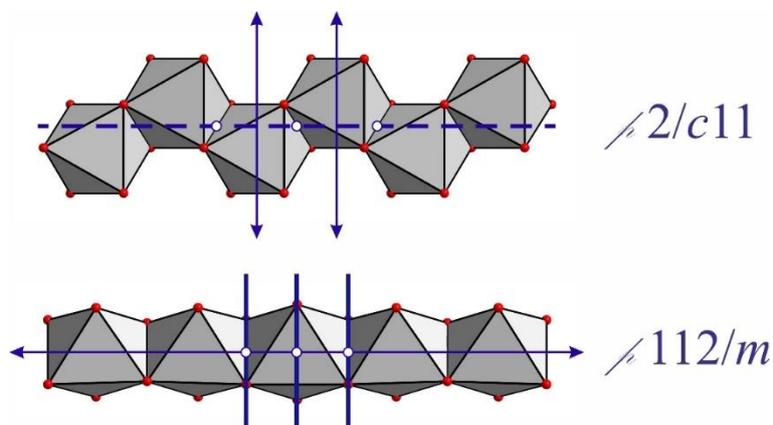


Рис. 1. Зигзагообразные цепочки из реберносвязанных  $MO_6$ -октаэдров в минералах и синтетических соединениях со структурой колумбита (сверху) и прямые цепочки в структурном типе рутила.

Для всех представителей надгруппы колумбита аристотипом является структура иксиолитового типа, характеризующаяся максимально возможной симметрией (пр. гр.  $Pbcn$ ) и наименьшим объемом элементарной ячейки, образованной векторами  $\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbf{b}_0$ ,  $\mathbf{c}_0$ . Понижение симметрии, а также увеличение параметров исходной иксиалитовой элементарной ячейки за счет упорядочения катионов позволяет выделить следующие структурные семейства (Рис. 2):

- иксиолита:  $a = \mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; Pbcn$ ;
- вольфрамита:  $a = \mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; P2/c$ ;
- самарскита:  $a = 2\mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; P2/c$ ;
- колумбита:  $a = 3\mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; Pbcn$ ;
- воджинита:  $a = 2\mathbf{a}_0, b = 2\mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; C2/c$ .

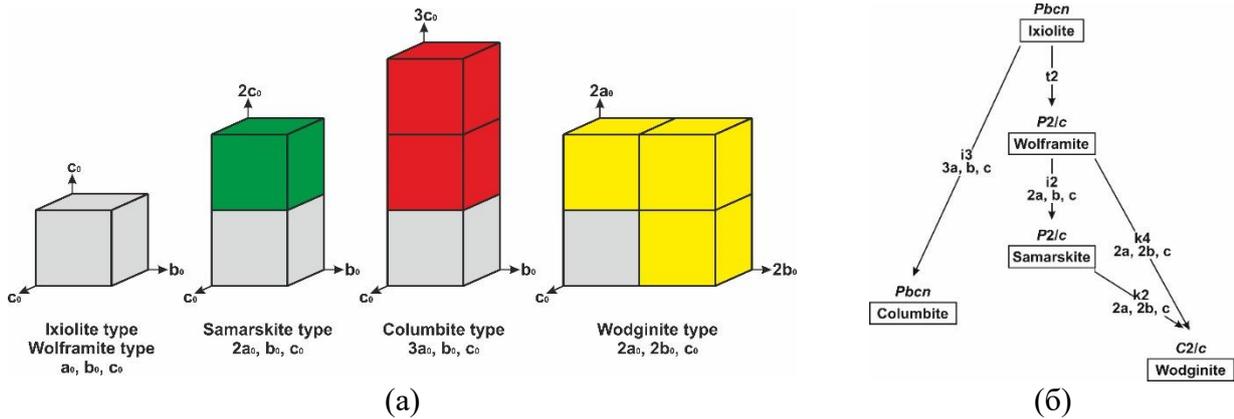


Рис. 2. Соотношение размеров элементарных ячеек (а), а также соответствующее дерево Барнигхаузена (б).

Топологический анализ атомных сеток в представителях надгруппы колумбита показал, что они характеризуются следующим натуральным тайлингом:  $[4 \cdot 6^2]_2 [6 \cdot 8^2]_2 [6^2 \cdot 8^2]$ . Дальнейшее упрощение сетки до базовой, образованной только  $M$ -катионами будет характеризоваться следующим набором тайлов:  $[3^2 \cdot 4^2]_2 [3^4 \cdot 4^2]$ . При этом, вне зависимости от типа упрощения исходной сетки все представители надгруппы колумбита будут топологически эквивалентны и характеризоваться одним набором тайлов и их соотношением, формируя общий натуральный тайлинг.

## Литература:

1. Chukanov N.V., Pasero M., Aksenov, S.M. et al. Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification // Mineralogical Magazine. 2023. V. 87. P. 18–33.
2. Zhou Q., Qin K., Tang D. Mineralogy of columbite-group minerals from the rare-element pegmatite dykes in the East-Qinling orogen, central China: Implications for formation times and ore genesis // Journal of Asian Earth Sciences. 2021. V. 218. P. 104879.
3. Morkhova Y.A., Koroleva M.S., Egorova A.V. Magnocolumbites  $Mg_{1-x}M_xNb_2O_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, \text{ and } 0.2; M = \text{Li and Cu}$ ) as new oxygen ion conductors: Theoretical assessment and experiment // Journal of Physical Chemistry C. 2023. V. 127. P. 52–58.
4. Pagola S., Carbonio R.E., Alonso J.A., Fernández-Díaz M.T. Crystal Structure refinement of  $MgNb_2O_6$  columbite from neutron powder diffraction data and study of the ternary system  $MgO-Nb_2O_5-NbO$ , with evidence of formation of new reduced pseudobrookite  $Mg_{5-x}Nb_{4+x}O_{15-\delta}$  ( $1.14 \leq x \leq 1.60$ ) phases // Journal of Solid State Chemistry. 1997. V. 134. P. 76–84.
5. López-Blanco M., Amador U., García-Alvarado F. Structural characterization and electrical properties of  $NiNb_{2-x}Ta_xO_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) and some Ti-substituted derivatives // Journal of Solid State Chemistry. 2009. V. 182. P. 1944–1949.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-77-10065).*

УДК 546.185+536.413

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$K_{2-x}A_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  (A – Rb, Cs)

Алексеев А.А., Петьков В.И., Асабина Е.А., Занозин И.Д., Докин Е.С.

<sup>1</sup>ННГУ им. Н.И.Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, Россия

alekseev\_artemiy@bk.ru

**Аннотация.** Твердые растворы состава  $K_{2-x}A_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  (A – Rb, Cs,  $0 \leq x \leq 2$ ) со структурой лангбейнита синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой и исследованы с применением рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронно-зондового микроанализа. При изменении температуры фосфаты со структурой лангбейнита равномерно расширяются по всем направлениям:  $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (3.8-4.5) \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , не претерпевая полиморфных переходов.

**Ключевые слова:** сложные фосфаты, структурный тип лангбейнита, тепловое расширение.

Материалы со структурой минерала лангбейнита  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  (кубическая система, пр. гр.  $P2_13$ ) представляют интерес в связи с функциональными характеристиками – материалам присущи магнитные, оптические, ферроэлектрические свойства и высокие характеристики химической, термической и радиационной стойкости [1, 2]. Поскольку вещества со структурой лангбейнита способны вмещать большое число радионуклидов, технологических элементов и прочно их удерживать в своем составе, они рассматриваются в качестве основы керамических материалов для иммобилизации радиоактивных отходов с целью изоляции их от биосферы [3, 4].

Описываемая структура обнаруживает одинаковые топологические единицы – объединенные по вершинам два  $LO_6$ -октаэдра и три  $TO_4$ -тетраэдра, упакованные различным образом и образующие трехмерный каркас состава  $[L_2(TO_4)_3]_{3\infty}$ , в полостях которого могут располагаться катионы-компенсаторы.

Цель работы – синтез фосфатов вида  $K_{2-x}A_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  (A – Rb, Cs,  $0 \leq x \leq 2$ ), изучение их фазообразования, определение полей кристаллизации структуры лангбейнита и параметров теплового расширения.

Фосфаты  $K_{2-x}Rb_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ,  $K_{2-x}Cs_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) кристаллизуются в интервале температур 850–900°C. По данным РФА установлено, что все образцы имеют структуру лангбейнита. Рассчитанные параметры их элементарных ячеек монотонно увеличиваются во всей области составов с увеличением содержания более крупных атомов,

что свидетельствует об образовании непрерывных твердых растворов замещения в указанных системах. Зависимости параметра  $a$  элементарной ячейки фосфатов от состава описываются линейными уравнениями:  $a$  (Å) = 10.191 + 0.043x для ряда  $K_{2-x}Rb_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  и  $a$  (Å) = 10.191 + 0.013x для ряда  $K_{2-x}Cs_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ .

Кристаллическая структура  $KCsMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  уточнена по данным порошковой рентгенографии методом Ритвельда. Фрагмент структуры  $KCsMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  приведен на рис. 1. Структура состоит из октаэдров  $(Mg/Zr)O_6$  и тетраэдров  $PO_4$ , которые связаны вершинами и образуют трехмерный каркас. Катионы калия и цезия располагаются в

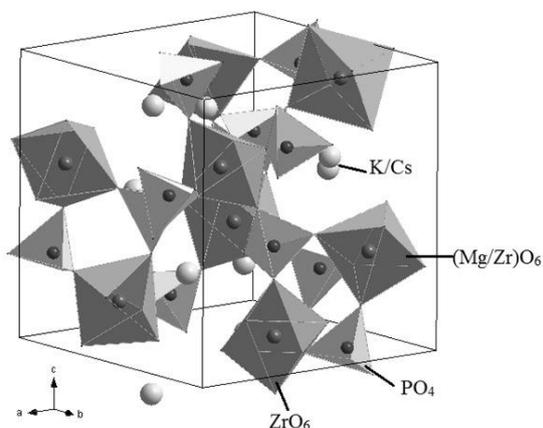


Рис. 1. Фрагмент структуры  $KCsMg_{0.5}Zr(PO_4)_3$ .

крупных замкнутых полостях. В каркасе структуры ионы  $Mg^{2+}$  и  $Zr^{4+}$  разупорядочены по двум кристаллографически независимым позициям и координируются шестью атомами кислорода. Одна из позиций полностью заселена ионами циркония, в другой позиции находятся совместно ионы магния и циркония. В полостях каркаса ионы  $K^+$  и  $Cs^+$  также разупорядочены по двум кристаллографически независимым позициям. В одной позиции степень заселения калием составляет 19%, цезием – 81%. В другой позиции катионы распределены следующим образом:  $0.81K^+ + 0.19Cs^+$ .

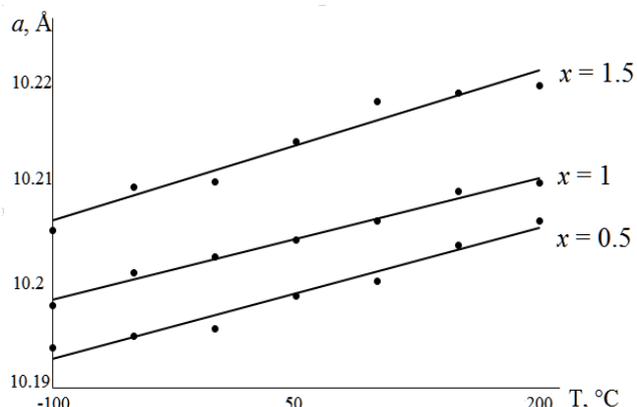


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки  $a$  от температуры фосфатов  $K_{2-x}Rb_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  теплового расширения фосфатов

отнести к классу среднерасширяющихся веществ. Изменение состава образцов позволяет регулировать величину в желаемом направлении.

Тепловое расширение является актуальной характеристикой материалов, работающих в переменных температурных условиях. Для материалов, находящихся в контакте друг с другом, например, иммобилизующей матрицы и контейнера для захоронения отходов, их коэффициенты теплового расширения должны быть близки.

Образцы фосфатов  $K_{2-x}Rb_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$  были изучены методом терморентгенографии. Зависимости параметра элементарной ячейки  $a$  от температуры линейны (рис. 2). По рассчитанным коэффициентам теплового расширения (табл. 1) фосфаты можно

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения фосфатов  $K_{2-x}Rb_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ .

$K_{2-x}Rb_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
$K_{1.5}Rb_{0.5}Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	3.9
$KRbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	3.8
$K_{0.5}Rb_{1.5}Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	4.5

### Литература:

- Pet'kov V.I., Asabina E.A., Lukutsov A.A. et al. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, kosnarite, and langbeinite structure // Radiochemistry. 2015. V. 57. № 6. P. 632–639.
- Balaji D., Kumar S.P. Langbeinite phosphosilicates  $K_{2-x}Cs_xZr_2P_2SiO_{12}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) for cesium encapsulation; synthesis, chemical durability and thermal expansion study // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 20. P. 28951–28959.
- Bohre A, Avasthi K., Pet'kov V.I. Vitreous and crystalline phosphate high level waste matrices: Present status and future challenges // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. P. 1–14.
- Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2638–2683.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда №23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.*

УДК 546.185

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Асабина Е.А., Прохин В.Д., Петьков В.И.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
elena.asabina@inbox.ru*

**Аннотация.** Фосфаты  $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  (Y, Pr, Dy, Er, Tm) синтезированы и охарактеризованы методами рентгенографии (в т.ч. метод Ритвельда и терморентгенографические исследования при 173–473 К) и ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** фосфаты, коснарит, метод Ритвельда, тепловое расширение

Для разработки высокотехнологичных керамических функциональных материалов представляют интерес сложные фосфаты каркасного строения структурного типа коснарита  $KZr_2(PO_4)_3$  [1]. Они характеризуются устойчивостью к действию высоких температур и перепадов температур, а в последние годы активно изучаются люминесцентные и каталитические характеристики таких фосфатов, включающих в свой состав редкоземельные элементы (РЗЭ). Материалы с ожидаемыми свойствами могут быть «сконструированы» с использованием кристаллохимических принципов изо- и гетеровалентных изоморфных замещений в структурах неорганических соединений. В частности, катионы РЗЭ могут быть включены в позиции полостей структуры коснарита вместо ионов калия. В литературе изучены кристаллические структуры фосфатов  $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  с R – Ce, Eu, Yb [2], выполнено рентгенографическое и калориметрическое исследование изоформульных фосфатов с R – La, Nd, Eu, Lu [3]. В настоящей работе проведена комплексная характеристика фазообразования, строения и поведения при нагревании фосфатов циркония и РЗЭ состава  $R_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  с Y, Pr, Dy, Er, Tm.

Синтез фосфатов проведен осадительным методом из водных растворов нитратов РЗЭ,  $ZrOCl_2$  и  $NH_4H_2PO_4$ . Реакционные смеси, полученные после смешения стехиометрических количеств водных растворов исходных реагентов, подвергали термообработке при температурах 363 и 873–1123 К (с шагом 50 К) с промежуточным диспергированием после каждой стадии отжига.

Рентгенографические исследования полученных образцов проводили на дифрактометре Shimadzu XRD–6000. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) порошковые рентгенограммы записывали в  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) фильтрованном излучении, в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и скоростью записи  $0.5^\circ/\text{мин}$ . Рентгенограмму образца  $Er_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  для структурных исследований записывали в интервале углов  $2\theta$  от 10 до  $100^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и временем выдержки в точке 15 с. Терморентгенографическое исследование деформаций его структуры при нагревании изучали в интервале температур 173–473 К.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на спектрофотометре FTIR–8400 с приставкой ATR при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 1400–400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили прессованием в форме цилиндров с KBr.

Результаты исследования фазообразования показали, что изученные фосфаты кристаллизуются в структурном типе коснарита. Температуры их синтеза составили от 1033 до 1123 К. Рентгенограммы всех синтезированных фосфатов были подобны положению и интенсивности рефлексов отражения. Результаты ИК-спектроскопии полученных образцов подтверждают их принадлежность к ортофосфатам NZP-строения и отсутствие в образцах рентгеноаморфных примесей. Полосы поглощения в области 1250–900  $\text{см}^{-1}$  отнесены к валентным, а при 650–400  $\text{см}^{-1}$  к деформационным колебаниям фосфатных тетраэдров.

Рассчитанные по рентгенографическим данным параметры элементарных ячеек фосфатов демонстрируют увеличение высоты ячейки  $c$  с ростом радиуса катиона занимающего полости структуры. При этом соответствующие деформации структуры приводят к уменьшению параметра  $a$  ячейки. На кривых зависимости кристаллографических характеристик от радиуса лантаноида наблюдался разрыв – так называемый гадолиниевый излом, который определяет проявление в лантаноидсодержащих системах различных закономерностей для элементов цериевой и иттриевой подгрупп.

Результаты структурного исследования фосфата  $\text{Er}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  методом Ритвельда (пространственная группа  $P\bar{3}c$ , рисунок) показали, что основу его кристаллической структуры составляет каркас, в котором ионы  $\text{Zr}^{4+}$  скоординированы шестью атомами кислорода от  $\text{PO}_4$ -тетраэдров. Тетраэдры  $\text{PO}_4$  двумя вершинами скрепляют вершины двух октаэдров, образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам. Октаэдрически координированные позиции полостей внутри колонок полиэдров на  $1/3$  заняты ионами  $\text{Er}^{3+}$ .

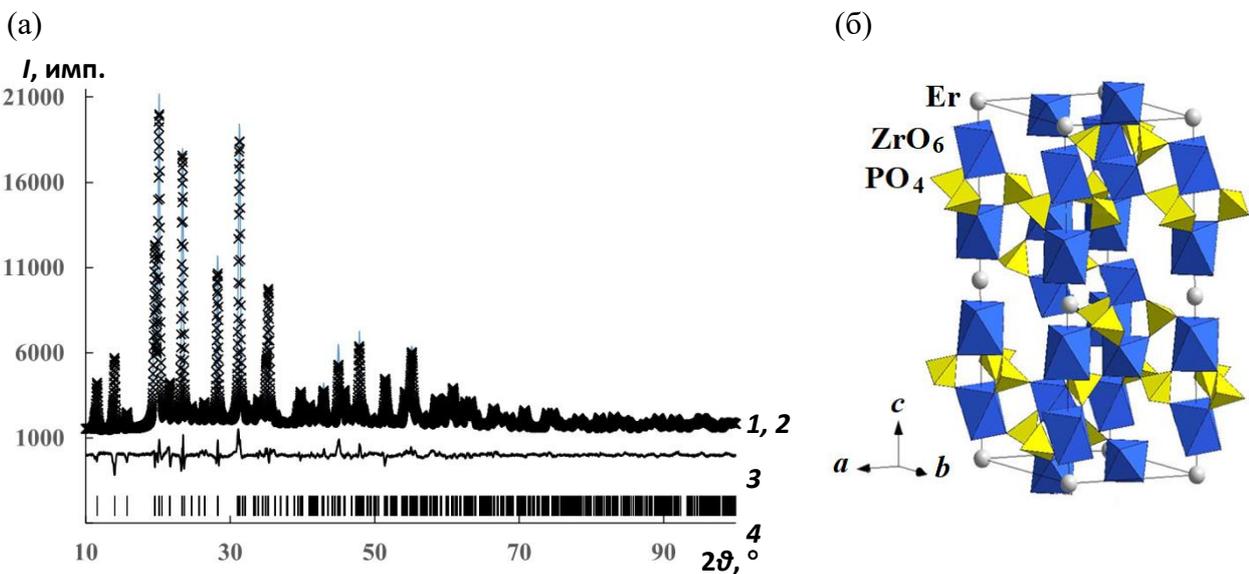


Рис. (а) – Рентгенограммы  $\text{Er}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ : экспериментальная (1), вычисленная (2), разностная (3), положения Брегговских рефлексов (4). (б) – Структура  $\text{Er}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Для оценки устойчивости структуры изученных фосфатов к перепадам температур проведено терморентгенографическое исследование  $\text{Er}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . В целом, для изученного соединения наблюдается достаточно типичное для фосфатов структуры коснарита поведение при нагревании: рост длин связей с увеличением температуры приводит к возрастанию параметра ячейки  $c$ , а возникающий при этом скоррелированный поворот полиэдров каркаса – к уменьшению параметра  $a$ . Его осевые коэффициенты термического расширения составили:  $\alpha_a = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -4.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

## Литература:

1. Broonfield M.E., Foored E.E., Sutlex S.J. et. al. // American Mineralogist. 1993. V. 76. P. 653-656.
2. Вуков D.M., Gobechiya E.R., Kabalov Y.K. et al. Crystal structures of lanthanide and zirconium phosphates with general formula  $\text{Ln}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , where  $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$  // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 10. P. 3101–3106.
3. Вуков D.M., Konings R.J.M., Orlova A.I. High temperature investigations of the rare earth NFP phosphates  $\text{R}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Lu}$ ) by drop calorimetry // Journal of Alloys and Compounds. 2007. V. 439. № 1-2. P. 376–379.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.

УДК 544

## ТЕРМОКРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСБОРАТОВ ГРУПП ЛЮДВИГИТА, ПИНАКИОЛИТА И ВАРВИКИТА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Зиннатуллин А.Л.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>,  
Вагизов Ф.Г.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физики, Казань, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия  
y.p.biryukov@gmail.com

**Аннотация.** Бораты переходных металлов применяются в различных областях, таких как электроника, приборостроение и других. В работе приводятся результаты исследований боратов групп людвигита, варвикита и пинакиолита комплексом низко- и высокотемпературных методов.

**Ключевые слова:** бораты, терморентгенография, кристаллическая структура, магнетизм, фазовые переходы.

Минералы либо непосредственно используются, либо являются прототипами синтетических материалов, находящих свое применение как в повседневной жизни, так и высокотехнологичной промышленности, что нашло отражение в развитии междисциплинарного подхода «от минералов к материалам». Особенно интересными являются случаи исследования минералов, не имеющих на настоящий момент синтетических аналогов. Бораты переходных металлов применяются в различных областях, таких как магниты, микроэлектроника, микро- и нано-магнетоэлектроника, вычислительная техника, приборостроение, запись и хранение данных на магнитных носителях, медицина и других.

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования оксоборатов переходных металлов групп людвигита (ромб. синг., пр. гр. *Pbam*) (вонсенит, людвигит и азоприт), варвикита (ромб. синг., пр. гр. *Pnam*) (варвикит) и пинакиолита (мон. синг., пр. гр. *P2/m*) (халсит), а именно – химического состава, кристаллической структуры и протекающих с изменением температуры физико-химических процессов (фазовые переходы 1 и 2 рода, окисление  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  и их влияние на термическое поведение и расширение данных минералов). Для решения данной задачи был применен подход, заключающийся в привлечении и сопоставлении данных взаимодополняющих низко- и высокотемпературных *in situ* методов, главным образом – рентгеновской дифракции и мёссбауэровской спектроскопии.

Было установлено, что среди исследуемых боратов вонсенит и халсит демонстрируют очень сложное магнитное поведение с температурой – выявлены каскады магнитных переходов, протекающие в различных магнитных подрешетках, и определены критические температуры [1,2]. По данным терморентгенографии, эти переходы сопровождаются аномалиями в зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения оксоборатов вблизи критических температур. До температур 120 К оба оксобората демонстрируют отрицательное (NTE) и близкое к нулевому (LTE) линейное и объемное термическое расширение. В варвиките области с NTE и LTE обнаружены с температур  $\geq 270$  К [3]. Анизотропия термического расширения минералов, помимо «катионоцентрированного» подхода, впервые была рассмотрена со стороны вклада оксоцентрированных полиэдров, которые образуют различные последовательности цепей и слоев в структурах боратов. Таким образом, было установлено, что химический состав и структурные особенности изученных оксоборатов могут стать основой для поиска, синтеза и

разработки новых магнитных материалов для различных приложений.

### Литература:

1. Biryukov, Y.P., Zinnatullin, A.L., Bubnova, R.S., et al. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing  $[OM_4]n+$  and  $[OM_5]n+$  oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis Acta Cryst. B. – 2020. – V. 76 (4). – P. 543–553. [Q1]
2. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., et al. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. B. 2021. V. 77. P. 1021-1034.
3. Бирюков, Я.П., Бубнова, Р.С., Филатов, С.К. Анизотропия термического расширения оксобората варвикита // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49 (2). С. 209–216

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-77-00038).*

УДК 666.3-127.7

### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ РЕЗОРБИРУЕМОЙ БИОКЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $CaO-P_2O_5-SiO_2$

Битанова В.А., Путляев В.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*viktoriiia.bitanova@chemistry.msu.ru*

**Аннотация.** Разработаны методики получения микрокристаллических порошков и керамики в системе  $CaO-P_2O_5-SiO_2$  по золь-гель технологии с использованием различных условий гелеобразования и термической обработки.

**Ключевые слова:** биокерамика, золь-гель синтез, спекание, фосфаты кальция, 3D-печать.

Получение биорезорбируемых керамических материалов для замещения костной ткани – важная задача в области регенеративной медицины. Для ее решения осуществляется синтез соединений на основе биосовместимых фосфатов кальция с последующим моделированием и печатью имплантатов заданной структуры. Предпринимаются попытки усложнить состав биокерамики другими элементами (такими, как натрий, кремний), участвующими в метаболизме костей [1]. Для повышения эффективности регенерации, то есть ускорения резорбции, прорастания сосудов и адгезии клеток имплантат должен обладать системой связанных макропор. Воспроизвести подобную пористую структуру позволяет метод стереолитографической 3D-печати, но для его применения исходный порошок необходимо получить в виде частиц субмикронного размера.

Подходящей морфологии удастся достичь при осуществлении золь-гель синтеза. Данный подход позволяет понизить температуры образования кристаллических продуктов при обжиге гелей по сравнению с температурами соответствующих твердофазных синтезов. Полученные микрокристаллические порошки высокоактивны в процессах спекания, в связи с чем керамика на их основе обладает высокой прочностью, что особенно важно при большой степени пористости [2].

В работе проведен золь-гель синтез силикокарнотитного состава  $Ca_5(PO_4)_2SiO_4$  и исследовано влияние на фазовый состав продукта условий синтеза: природы исходных реагентов, способа и степени гелеобразования, а также температурного режима обжига гелей. Гелеобразователем выступал тетраэтоксисилан  $(C_2H_5O)_4Si$ , он же являлся источником кремния. Синтез проводился в водных растворах, объем которых ограничен с обеих сторон растворимостью исходных реагентов и фиксированным количеством гелеобразователя. Образование и высушивание гелей происходило в течение нескольких дней. Ускорить этот процесс удалось несколькими способами. В одном случае после окончания гидролиза тетраэтоксисилана растворы или гели с большим содержанием воды подвергали упариванию на ротормном испарителе при пониженном давлении и нагревании на водяной бане. В таких

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

условиях не происходило преждевременное выпадение осадка из-за резкого уменьшения объема растворителя, но достигалось его медленное удаление с повышением вязкости системы вплоть до стеклообразного состояния. В другом случае растворы замораживали при помощи жидкого азота и подвергали сублимационной сушке. Такой подход требует дополнительного исследования и подбора оптимальной скорости нагрева в связи с возможностью преждевременного плавления.

Проведен термический анализ полученных гелей и рентгенофазовый анализ продуктов их обжига в течение 3 часов при 1000 °С и 1200 °С. Морфология частиц порошков и поверхностей прессованных таблеток изучена при помощи сканирующей электронной микроскопии. Результаты свидетельствуют о наличии в составе образцов фазы силикокарнитита, а также фосфата и силиката кальция. Нарушение гомогенности подтверждается данными рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, рис. 1): поверхность керамики содержит зоны, обогащенные кремнием, но обедненные фосфором и наоборот. Этот результат может объясняться недостаточной степенью гелеобразования, расслоением системы в процессе нагрева и последующим твердофазным взаимодействием продуктов с образованием нужного соединения. На основании полученных данных модифицированы условия термической обработки: первоначально полученные при 600 °С порошки дополнительно измельчали и прессовали в таблетки, которые подвергали дальнейшему обжигу. Таким образом удастся достичь преимущественного образования силикокарнитита при температурах и времени нагрева меньших, чем в случае твердофазных взаимодействий.

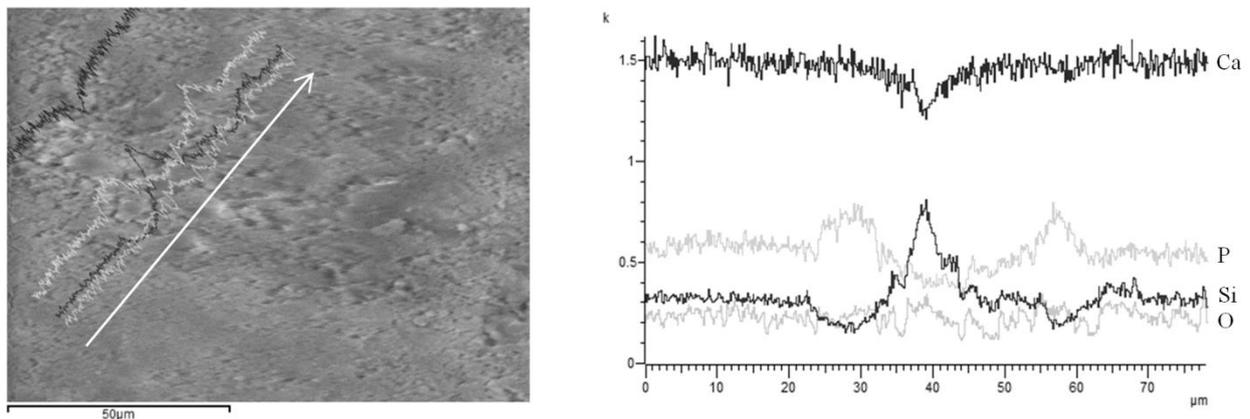


Рис. 1. Данные РСМА о распределении элементов вдоль линии на поверхности керамики

### Литература:

1. Orlov N., Milkin P., Evdokimov P. et al. Phase equilibria in the system  $\text{CaNaPO}_4\text{-CaKPO}_4$  and their influence on the formation of bioceramics based on mixed calcium potassium-sodium phosphates // J. Eur. Ceram. Soc. 2019.V. 39. № 16. P. 5410-5422.
2. Ishikawa K., Garskaite E., Kareiva A. Sol-gel synthesis of calcium phosphate-based biomaterials – A review of environmentally benign, simple, and effective synthesis routes // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2020. V. 94. № 5. P. 551-572.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00219)*

УДК 536.413:544.31.031:546.185

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ЭВЛИТИНА

Боков А.И., Петьков В.И., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия  
temabokov@mail.ru*

**Аннотация.** Синтезированы образцы  $Sr_3R(PO_4)_3$  ( $R = Nd, Eu, Gd$ ) со структурой минерала эвлитина. Исследовано их тепловое расширение в интервале 298–473 К. Изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического фосфата  $Sr_3Gd(PO_4)_3$  в интервале 6–360 К.

**Ключевые слова:** фосфаты, структурный тип эвлитина, тепловое расширение, теплоемкость,

Силикаты, германаты, фосфаты и ванадаты со структурой минерала эвлитина  $Bi_4(SiO_4)_3$  используются в качестве основы перспективных LTCC-устройств (Low Temperature Co-Fired Ceramic) для высокочастотных электронных приборов, оптических изоляторов – необходимых компонентов современных лазеров, матриц для твердотельных люминофоров, а также кристаллических материалов для локализации отходов ядерных технологий [1, 2]

Поликристаллические фосфаты  $Sr_3R(PO_4)_3$  ( $R = Nd, Eu, Gd$ ) получены методом совместного осаждения солей из водного раствора с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации «х. ч.»:  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  и  $NH_4H_2PO_4$ . Оксиды предварительно растворяли в азотной кислоте, соль – в дистиллированной воде. Затем смешивали в стехиометрических количествах водные растворы реагентов. Далее реакционные смеси сушили при 363–403 К и подвергали ступенчатой термообработке на воздухе при 873–1473 К не менее 20 часов на каждой стадии. После каждого этапа изотермического обжига образцы диспергировали для обеспечения гомогенизации смесей и проводили рентгенофазовый анализ.

Рентгенографическую съемку образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (фильтрованное  $CuK\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Индексирование дифрактограмм проводили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Для структурных исследований дифрактограммы образцов записывали в интервале углов  $2\theta 10^\circ\text{--}110^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$  и экспозицией в точке 16 с. Обработку дифрактограмм и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [3] с использованием программы RIETAN-97. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры использовали  $Pb_4(PO_4)_2SO_4$ . Результаты уточнения структуры подтвердили фазовую чистоту исследуемых образцов и их кристаллизацию в структурном типе эвлитина.

При уточнении структуры полагали, что катионы  $Sr^{2+}$  и  $R^{3+}$  ( $R = Nd, Eu, Gd$ ) заселяют совместно октаэдрически координированную атомами кислорода позицию 16c с большой изоморфной емкостью. Атомы фосфора заселяют тетраэдрически координированную позицию 12a. Атомы кислорода занимают единственную позицию 48e. Рассчитанные длины связей характерны для фосфатов со структурой эвлитина.

Нейтральный каркас структуры  $Sr_3R(PO_4)_3$  (рис. 1) образован сочленением сильно искаженных координационных полиэдров  $(Sr,R)O_6$ , образующих волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой. Длины связей катион–кислород в октаэдрах смешанного типа неравноценны, лежат в интервале 2.352–2.678  $\text{\AA}$ . Октаэдры обрамлены  $PO_4$ -

тетраэдрами, которые присоединяются к октаэдрам вершинами, при этом каждый тетраэдр принадлежит четырем октаэдрам.

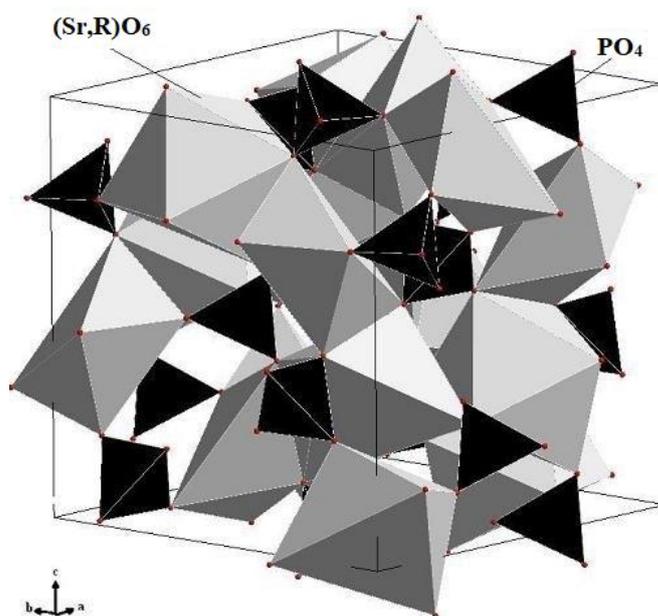


Рис.1. Структурный фрагмент  $\text{Sr}_3\text{R}(\text{PO}_4)_3$   
( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

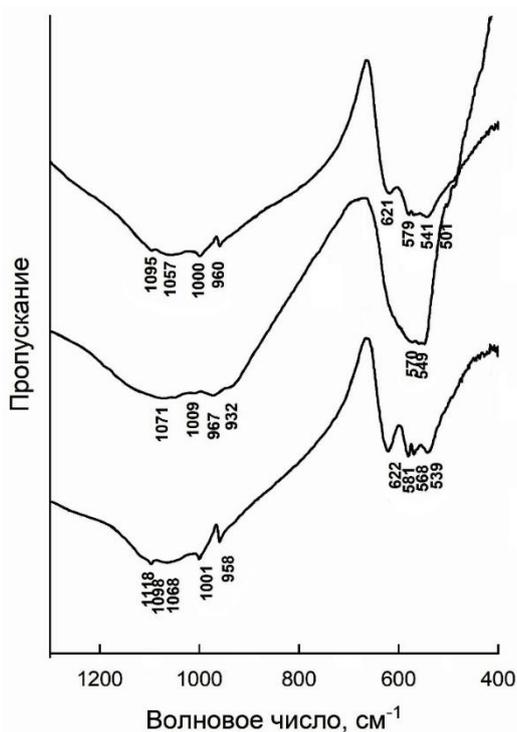


Рис. 2. ИК-спектры фосфатов  $\text{Sr}_3\text{R}(\text{PO}_4)_3$ :  
 $\text{R} = \text{Nd}$  (1),  $\text{Eu}$  (2),  $\text{Gd}$  (3).

ИК-спектроскопические исследования проводили для подтверждения функционального состава образцов. ИК-спектры поглощения записывали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне волновых чисел  $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектры фосфатов подобны по форме и положению полос поглощения и свидетельствуют об отсутствии рентгеноаморфных примесей (рис. 2). В приведенных на рис. 2 образцах 4–5 полос поглощения в диапазоне волновых чисел  $1200\text{--}850\text{ см}^{-1}$  отнесены к валентным колебаниям фосфатных ионов. Колебания в диапазоне  $660\text{--}470\text{ см}^{-1}$  связаны с деформационными колебаниями иона  $\text{PO}_4$ . В ИК-спектрах веществ с фактор группой  $\bar{4}3m$  разрешены только колебания типа  $F_2$ . Теоретико-групповой анализ внутренних колебаний фосфатного тетраэдра с симметрией  $S_4(\bar{4})$  допускает по три полосы колебаний в областях валентных асимметричных ( $\nu_{as}$ ) и деформационных асимметричных ( $\delta_{as}$ ) колебаний, а также одну полосу деформационных симметричных ( $\delta_s$ ) колебаний. ИК-спектры свидетельствуют о возможном

понижении симметрии структуры или позиционной симметрии тетраэдра  $\text{PO}_4$  в пр. гр.  $\bar{I}43d$ . Так, например, авторы работы [4], обнаружили понижение симметрии тетраэдра  $\text{PO}_4$  до

$C_1(1)$ , объяснив это различием радиусов катионов в составе соединений структурного типа эвлитина.

Методом терморентгенографии в интервале температур от 298 до 473 К определены параметры элементарной ячейки  $a$  и  $V$  и коэффициенты теплового расширения фосфатов  $Sr_3R(PO_4)_3$  ( $R = Nd, Eu, Gd$ ). Температурные зависимости параметров кубической ячейки  $a$  фосфатов с ростом температуры  $T$  линейно увеличиваются.

Имея кубическую симметрию, материалы при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям и имеют положительные коэффициенты теплового расширения:  $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (9 \div 12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Поскольку фосфаты со структурой эвлитина расширяются изотропно, коэффициенты объемного теплового расширения их ( $\alpha_v$ ) равны утроенному коэффициенту линейного теплового расширения.

Температурную зависимость теплоемкости  $Sr_3Gd(PO_4)_3$  измеряли в диапазоне от 6 до 340 К с помощью автоматического адиабатического вакуумного калориметра с дискретным нагревом БКТ-3 [5]. Экспериментальные точки  $C_p^o$  и усредняющая кривая  $C_p^o = f(T)$  во всем изученном диапазоне температур приведены на рис. 3. Теплоемкость соединения плавно увеличивается с ростом температуры, фазовые превращения отсутствуют.

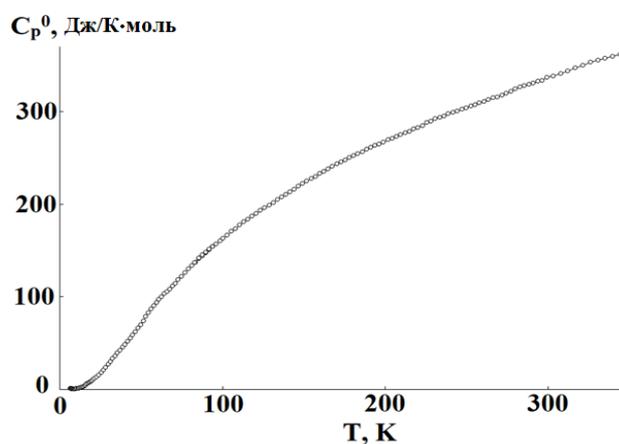


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости  $Sr_3Gd(PO_4)_3$  от температуры

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного фосфата от  $T \rightarrow 0$  до 340 К. Экстраполяцию значений теплоемкости от начала измерений 5.66 К до 0 К проводили по функции теплоемкости твердых тел Дебая, что, характерно для кристаллических бездефектных структур.

### Литература:

1. Abhilash P., Sebastian M.T., Surendran K.P. Structural, thermal and dielectric properties of rare earth substituted eulytite for LTCC applications // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 8. P. 1939–1944.
2. Sahoo P.P., Gaudin E., Darriet J., Guru Row T.N. The crystal structure of eulytite  $Pb_3BiV_3O_{12}$  // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 4. P. 812–816.
3. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement // Acta Crystallogr. 1967. Vol. 22. № 1. P. 151–152.
4. Shpanchenko R.V., Panin R.V., Hadermann J. et al. Synthesis and structure investigation of the  $Pb_3V(PO_4)_3$  eulytite // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. № 12. P. 3715–3721.
5. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623–637.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044>).*

УДК 548.3

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ

Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Бирюков<sup>1</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова 2,  
СПб, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9,  
СПб, 199034 Россия  
rimma\_bubnova@mail.ru

**Аннотация.** Предлагаются кристаллохимические критерии выбора матрицы для люминофоров среди соединений, в которых есть несколько систем структурно-эквивалентных катионных позиций для вхождения иона-активатора и эти позиции различаются по размеру – при последовательном замещении позиций оптимальная концентрация иона-активатора, а соответственно и интенсивность люминесценции возрастают.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, люминесценция, бораты.

На основании исследования кристаллического строения и свойств новых люминофоров ( $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}$  [1],  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}$  [2],  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}$  [3],  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  [4],  $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}:\text{Eu}$  [5] и др.) установлено, что если кристаллическая структура матрицы люминофора содержат несколько систем структурно-эквивалентных катионных позиций, пригодных для иона-активатора, то заполнение этих позиций ионами-активаторами будет происходить последовательно, если позиции различаются по размеру полиэдров (объем, средняя длина связи, пр.), что влияет на концентрационное тушение. Когда ионы занимают наиболее подходящую по размерам позицию – одну из двух или из трех, имеющих в структуре [2–5], расстояние между позициями сохраняется большим. Как только ионы-активаторы начинают занимать менее подходящие по размеру позиции, расстояние между активными центрами будет сокращаться, что приводит к концентрационному тушению.

### Литература:

1. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K. Novel  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // Solid St. Sci. 2017. Vol. 70. P. 93–100. Патент 2693781 RU (2019).
2. Shablinskii A.P., Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Lähderanta E., Filatov S.K. A novel thermally stable  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor for solid state lighting application, J. Lumin. 2019. Vol. 216. 116714. Патент 2722343 RU (2020).
3. Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., A.V. Povolotskiy, Y.P. Biryukov, A.V. Povolotckaia, O.Yu. Shorets, Filatov S.K., Europium-activated phosphor  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ : influence of isomorphous substitution on photoluminescence properties // Cer. Intern. 2021. Vol. 47(6). P. 8030–8034. Патент RU 2 772 826 C1 (2022).
4. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Ya.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Demina S.V., Filatov S.K. Novel red-emitting color-tunable phosphors  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0-0.40$ ): Study of the crystal structure and luminescence, JSSC. 2022. Vol. 307. 122837.
5. Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Kolesnikov I.E., Volkov S.N., Filatov S.K. Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors  $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$  ( $x = 0.02-0.2$ ), Cer. Internl. 2022. Vol. 48(11). P. 15966-15974.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-23-01133). Эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсных центров “Рентгендифракционные методы исследования” и “Оптические и лазерные методы исследования” Научного парка СПбГУ.*

УДК 549.731

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ НОВЫХ БОРАТОВ, $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$ И $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$

Волков С.Н.<sup>1,2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,3</sup>, Киреев В.Е.<sup>3</sup>, Аксенов С.М.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

s.n.volkov@inbox.ru

**Аннотация.** Методом ампульного синтеза получены кристаллы двух новых боратов,  $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$  и  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$ . Кристаллическая структура  $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$  образована каркасом из тетраборатных групп  $\text{B}_4\text{O}_9$ , которые образуют открытый каркас, пустоты которого заполнены  $\text{NaI}$ -подрешеткой. В то же время кристаллическая структура нового уникального бората  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$  демонстрирует наличие в ней нового типа уникальных групп  $\text{B}_9\text{O}_{18}$ , которые ранее в боратах не встречались.

**Ключевые слова:** Кристаллохимия, бораты, рентгеноструктурный анализ,

Поиск новых нелинейно-оптических материалов среди боратов является актуальной проблемой современного материаловедения. Хорошо известны такие НЛО бораты, как  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и многие другие [1]. Особый интерес представляет сама кристаллохимия боратов, где, благодаря возможности бора иметь как треугольную, так и тетраэдрическую координацию, реализуется практически бесконечный набор структурных мотивов. Особый интерес в этой связи представляет кристаллохимия одновалентных металлов, где большая часть атомов кислорода является мостиковыми и структуры демонстрируют большое разнообразие. Кроме того, открытие галоген-содержащих боратов с хорошими НЛО свойствами, такие как  $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$  [2] и  $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$  [3], дало толчок к изучению других галоген-содержащих боратов. В этой связи, наше внимание привлекло изучение новых галоген-содержащих боратов одновалентных металлов, в том числе серебра, кристаллохимия которого изучена гораздо слабее в связи со спецификой синтеза.

Кристаллы  $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$  были получены методом ампульного синтеза с применением предварительно просушенных реактивов  $\text{NaI}$ , а также предварительно синтезированного  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , которые были смешаны в стехиометрическом соотношении. Далее смесь была тщательно перетерта и выдержана в вакуумированной кварцевой ампуле в интервале температур 350-500 °С, в результате чего был получен образец, содержащие прозрачные кристаллы нового соединения, состав которого впоследствии был определен методом рентгеноструктурного анализа как  $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$ . Кристаллы  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$  были также получены методом ампульного синтеза из смеси реактивов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , которые были смешаны в мольном соотношении 1:10 и подвергнуты выдержки при 400 °С в течении двух недель, после чего образец был промыт ацетонитрилом и из него были отобраны призматические кристаллы нового соединения, состав которого впоследствии был определен как  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$ .

Кристаллическая структура  $\text{Na}_{17}\text{B}_{24}\text{O}_{42}\text{I}_5$  описывается в моноклинной сингонии, пр. гр.  $C_2$ , представляет собой открытый борокислородный каркас из тетраборатных групп  $\text{B}_4\text{O}_9$ , в полостях которого расположена  $\text{NaI}$ -подрешетка. Кристаллическая структура является псевдогексагональной и близка кристаллическим структурам  $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  [4]. Кристаллическая структура  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$  (рис. 1) представляет собой новый структурный тип и в ее кристаллической структуре присутствует новый тип жесткий борокислородных групп,  $\text{B}_9\text{O}_{18}$ , которые ранее не встречались в боратах.

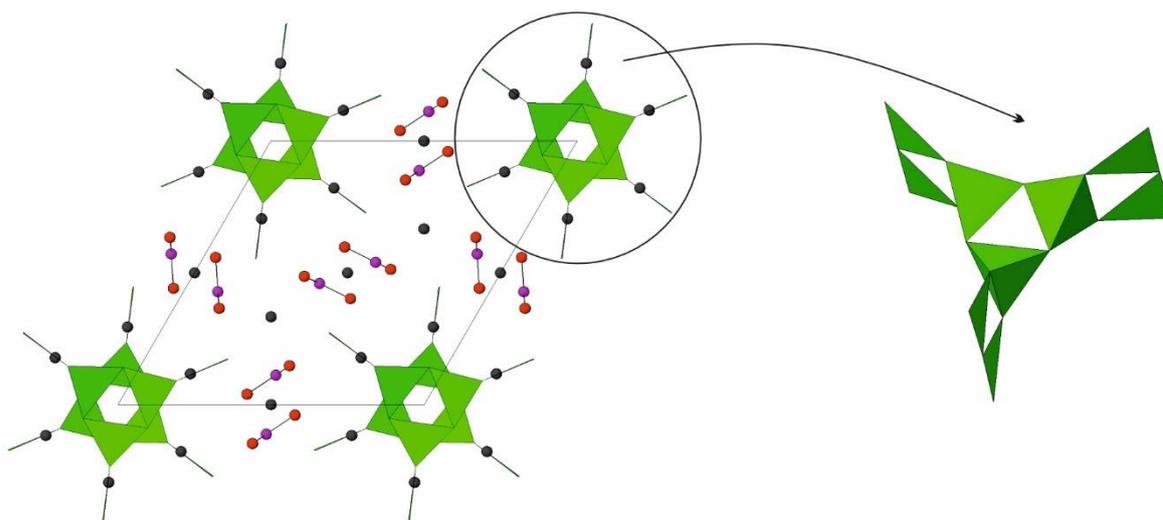


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Ag}_4(\text{NO}_3)(\text{B}_3\text{O}_6)$  и новые изолированные борокислородные группы в его структуре,  $\text{B}_9\text{O}_{18}$ ,  $9\text{B}: 7\Delta 3\Box: [ < 3\Box > ] - < 2\Delta\Box > - < 2\Delta\Box > - < 2\Delta\Box >$ .

## Литература:

1. Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S., Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem Rev. 2021. V. 121 p. 1130–1202.
2. Wu H., Pan S., Poeppelmeier K.R., Li H., Jia D., Chen Z., Fan X., Yang Y., Rondinelli J.M., Luo H.,  $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ : A New Structure Analogous to Perovskite with a Large Second Harmonic Generation Response and Deep UV Absorption Edge // J Am Chem Soc. 2011. V. 133 p. 16317–16317.
3. Huang Y.-Z., Wu L.-M., Wu X.-T., Li L.-H., Chen L., Zhang Y.-F.  $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$ : An Iodide Borate with Strong Second Harmonic Generation // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132 p. 12788–12789.
4. Yang Z., Lei B.-H., Yang B.; Pan, S., “ $\text{XA}_6$ ” octahedra influencing the arrangement of anionic groups and optical properties in inverse-perovskite  $[\text{B}_6\text{O}_{10}]\text{XA}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{A} = \text{alkali metal}$ ), Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. 18. 15394–15398.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10078)*

УДК 548.3

## КРАСИОИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ Ва-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ВИСМУТА, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>3</sup>, Колесников И.Е.<sup>3</sup>,  
Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

demina.sofiya@bk.ru

**Аннотация.** Впервые получены новые красноизлучающие люминофоры  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ , а также проведено содопирование кристаллической матрицы  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  совместно ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , уточнены кристаллические структуры, изучено термическое расширение и химический состав.

**Ключевые слова:** бораты, люминофоры, термическое расширение.

В настоящей работе приводятся исследования новых красноизлучающих люминофоров на основе кристаллической матрицы  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [1], активированной ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  и содопированной совместно ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  по формуле  $\text{BaBi}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$  с целью повышения эффективности люминесценции.

Новые твердые растворы  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  [2],  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.1-0.5$ ) и  $\text{BaBi}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.35, 0.4; y = 0.05$ ) получены кристаллизацией из стеклокерамики. Впервые уточнены кристаллические структуры  $\text{BaBi}_{1.89}\text{Eu}_{0.11}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_{1.02}\text{Bi}_{1.80}\text{Eu}_{0.19}\text{B}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ba}_{1.02}\text{Bi}_{1.60}\text{Eu}_{0.38}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ . Атомы  $\text{REE}^{3+}$  преимущественно заселяют позицию M1.

Изучено термическое расширение бората  $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ . Оно максимально вдоль оси  $c$ , перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников  $\text{BO}_3$  ( $ab$ ).

Оптимальная концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ , при которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, составляет  $x = 0.4$ , после чего происходит концентрационное тушение люминесценции. При повышении содержания  $\text{Eu}^{3+}$  происходит изменение цветности по координатам CIE из светло-красной области спектра в красную.

Оптимальная концентрация ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ , при которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, составляет  $x = 0.05$ , дальнейшее увеличение содержания иона-активатора приводит к концентрационному тушению люминесценции.

Содопирование кристаллической матрицы совместно ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+}$  позволило несколько повысить интенсивность люминесценции.

### Литература:

1. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., и др. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. №. 4. С. 469–482.
1. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I. E., et al. Novel red-emitting color-tunable phosphors  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  ( $x = 0-0.40$ ): study of the crystal structure and luminescence // Journal of Solid State Chemistry. 2022. V. 307, 122837.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317) и с использованием оборудования ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Оптические и лазерные методы исследования» Научного парка СПбГУ.*

УДК 546.06

### КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРА $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

Красненко Т.И.<sup>1</sup>, Иванова И.В.<sup>1</sup>, Самигуллина Р.Ф.<sup>1</sup>, Зайцева Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

krasnenko@ihim.uran.ru

**Аннотация.** Протяженность твердого раствора  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mn}_{2x}\text{SiO}_4$  ограничена составом с  $x=0.2$ . Установлено, что при  $x=0.13$  интенсивность люминесценции максимальна, при  $x>0.13$  падение интенсивности связано с частичным окислением ионов  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** кристаллофосфор, виллемит, дефектная и локальная структура

Люминофор зеленого свечения  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  промышленно выпускается под маркой «Р1» и используется в люминесцентных лампах, электронно-лучевых трубках и оптоэлектронных дисплеях благодаря длительному сроку службы, экологической чистоте на стадиях получения, использования и утилизации. Проблемами являются невысокий квантовый выход и чистота свечения. Известно, что причиной относительно малой интенсивности зеленого свечения люминофора  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  является отсутствие прямого электронного перехода  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ , запрещенного правилами отбора по спину и четности. Частичное снятие этих запретов носит вероятностный характер, и влияет на увеличение

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

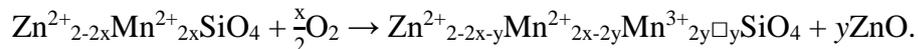
интенсивности зеленого свечение путем изменения концентрации оптически активного иона  $Mn^{2+}$  и понижением симметрии тетраэдров  $MnO_4$ . Различная степень влияния перечисленных причин регулирует механизмы разгорания и тушения люминесценции.

Установлена последовательность фазообразования при твердофазном синтезе твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Показано, что на начальном этапе термоактивации оксидной смеси образуются  $ZnMn_2O_4$ ,  $Zn_2SiO_4$  и  $MnSiO_3$ . С учетом полученной информации разработаны температурно-временные параметры синтеза финального продукта.

Для исследования возможности увеличения концентрации оптически активного марганца была исследована структура и протяженность твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ . Структура матричного соединения  $Zn_2SiO_4$  образована тетраэдрами, в центре которых расположены атомы кремния и цинка, которые тетраэдрически координированы с четырьмя кислородами, образуя тетраэдр  $SiO_4$  и два неэквивалентных тетраэдра  $Zn1O_4$  и  $Zn2O_4$ . Ионы марганца при образовании твердого раствора располагаются в катионной подрешетке, замещая кристаллографически неэквивалентные позиции  $Zn(1)$  и  $Zn(2)$ .

Для получения твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и определения его изоморфной емкости были приготовлены смеси из оксидов  $ZnO$ ,  $SiO_2$  и  $Mn_2O_3$  (ч.д.а.) составов  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ , где  $x = 0; 0.05; 0.10; 0.13; 0.15; 0.18, 0.20; 0.23; 0.25; 0.28; 0.30$ . Методами РФА и ИК-спектроскопии установлено, что образцы твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  с  $x > 0.2$  неоднородны и в дальнейшем исследовании не участвовали. Для контроля содержания марганца в синтезированных однофазных образцах выполнен их энергодисперсионный анализ (ЭДА). Анализ был проведен в десяти различных областях каждого из исследуемых образцов. Согласно усредненным данным ЭДА для крайних составов твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ , соотношение катионов  $Zn:Mn$  в образце  $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$  равно 0.95:0.05, в образце  $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$  равно 0.78:0.22, что в пределах экспериментальной погрешности соответствует приведенным формулам.

Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  нелинейна. Параметры линейно возрастают с ростом концентрации марганца до  $x=0.13$ . Эта зависимость подчиняется правилу Вегарда и показывает статистическое распределение ионов  $Mn^{2+}$  в решетке виллемита. При этом размеры элементарной ячейки твердого раствора замещения изменяются в соответствии с размером и концентрацией замещающего иона ( $r_i(Mn^{2+})=0.80\text{Å}$ ,  $r_i(Zn^{2+})=0.74\text{Å}$ ). На концентрационных зависимостях при  $x > 0.13$  наблюдаются отклонения от линейного правила Вегарда, что возможно связано с изменением зарядового состояния ионов марганца и механизмом образования твердого раствора. Действительно, присутствие  $Mn^{3+}$  показали спектры поглощения и вольтамперометрии, а сопоставление рентгеновской и пикнометрической вакансии. Процесс образования твердого раствора в этом случае может быть описан реакцией



На спектрах люминесценции всех однофазных образцов наблюдается интенсивный пик зеленого излучения при  $\sim 528$  нм, который принадлежит переходу  ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$  иона  $Mn^{2+}$ . Интенсивность люминесценции растет с ростом содержания марганца до  $x=0.13$ , при замещении ионов цинка большими по размеру ионами марганца возрастают анизотропные концентрационные деформации матричной кристаллической решетки. При этом существенно деформируются и катионные полиэдры. Эти деформации усиливаются с ростом концентрации допанта, локальная симметрия полиэдров  $[MnO_4]$  понижается, что, в свою очередь, способствует снятию вырождения  $d$ -уровней и росту вероятности излучательного перехода за счет прогрессирующей асимметрии тетраэдрического поля лигандов. Все полученные эмиссионные максимумы  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  несимметричны. Несимметричность эмиссионных пиков свидетельствует об их неэлементарности. Неэлементарность люминесцентных пиков связана с особенностями структуры виллемита и определяется тем, что катионы  $Zn^{2+}$  занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. Значения длин волн, соответствующие максимумам излучения возбужденных ионов марганца  $Mn^{2+}$  в

неэквивалентных позициях, с ростом  $x$  смещаются в длинноволновую область. Энергии электронных переходов в виде конфигурационных кривых, как функции силы кристаллического поля лигандов, уменьшаются с увеличением силы кристаллического поля и ростом концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , что определяет наблюдаемый красный сдвиг люминесценции.

Согласно диаграмме Танабе-Сугано под действием кристаллического поля расщепление терма  ${}^4G$  изолированного иона марганца ведет не только к высвечиванию терма  ${}^4T_1$ , но и терма  ${}^4T_2$ . Это указывает на возможность частичного снятия запрета по четности на неосновной разрешенный переход  ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . При увеличении концентрации марганца в образцах твердого раствора  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  от  $x=0.025$  до  $0.13$ , интенсивность люминесценции неосновного перехода  ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  возрастает, что указывает на увеличение потерь носителей заряда, участвующих в люминесценции основного перехода зеленого излучения  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ . При значениях  $x > 0.13$  наблюдается тушение люминесценции, которое связано с уменьшением числа оптически активных ионов  $Mn^{2+}$  за счет окисления до  $Mn^{3+}$ . Кроме того, в этой области происходит диссипация части энергии возбуждения на нерегулярностях кристаллической решетки, обусловленных появлением вакансий в цинковой подрешетке.

Введение содопанта-магния в катионную подрешетку  $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$  приводит к линейной зависимости параметров элементарной ячейки как функции от содержания марганца при зарядовом состоянии марганца, равном  $2+$ . Установлено, что максимум интенсивности люминесценции достигается при  $x=0.06$  для  $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ . Введение в структуру ионов магния уменьшает вероятность излучательного перехода  ${}^4T_2({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  и величину стоксовых потерь, что приводит к увеличению интенсивности свечения в интервале концентраций марганца до  $x=0.06$ .

*Работа выполнена при поддержке и в соответствии с государственным заданием  
Института химии твердого тела УрО РАН.*

УДК 54.057: 546.284+54.061+675.043.83

### **ВИЛЛЕМИТОВЫЕ ПИГМЕНТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ СИЛИКАГЕЛЯ**

Исаакян А.Р., Терзян А.М., Петросян И.А., Степанян В.Г., Зулумян Н.О., Бегларян А.А.

*Институт общей и неорганической химии НАН РА, Ереван, Армения*

Isahakyananna@yahoo.com

**Аннотация.** Виллемитовые пигменты широкой гаммы синего и зеленого цвета были синтезированы из смеси  $SiO_2$  (гидросиликагель, выделенный из серпентина)– $NaOH$ – $ZnCl_2$ – $MeCl_2$ – $H_2O$  в зависимости от состава  $Zn_{2-x}Me_xSiO_4$ , где  $Me=Co, Ni$ ;  $x=0.1 \div 0.7$ , более упрощенным методом.

**Ключевые слова:** гидросиликагель, осаждение, термообработка,  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ ,  $Zn_{2-x}Ni_xSiO_4$

В результате наших последних исследований, посвященных применению в качестве источника диоксида кремния  $SiO_2$  для синтеза ряда силикатных соединений выделенный из минералов группы серпентина  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  гидросиликагель, содержащий до 7 %  $SiO_2$ , удалось упростить процедуру их получения методом осаждения с последующей термообработкой при более низких температурах [1, 2]. Исходя из того факта, что одна из полиморфных модификаций ортосиликата цинка, а именно, виллемит  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$ , является идеальной матрицей для получения ряда полезных материалов, широко используемых в качестве люминофоров и пигментов [3, 4], были начаты эксперименты по внедрению катионов кобальта  $Co^{2+}$  и никеля  $Ni^{2+}$ , выступающих в роли хромофоров, в кристаллическую

решетку  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  путем разработанного нами метода для получения виллемитовых пигментов голубой и зеленой окраски.

Синтез осуществлялся посредством 60-минутной термообработки при температуре 900 °С промежуточного соединения, осажденного двухчасовым перемешиванием при атмосферном давлении кипящей смеси, которая была предварительно приготовлена добавлением солей хлорида цинка  $ZnCl_2$  и хлорида кобальта  $CoCl_2$ /никеля  $NiCl_2$  к раствору силиката натрия, приготовленного из гидроксида натрия  $NaOH$  и вышеприведенного гидросиликагеля. Для получения раствора силиката натрия к 1.6 М раствору  $NaOH$  добавляли гидросиликагель, выделенный из серпентинов, и при нагреве до температуры кипения перемешивали до образования прозрачного раствора. Мольное соотношение  $SiO_2:Na_2O$  составляло 1:2. Соли металлов добавляли в раствор силиката натрия в таком стехиометрическом количестве, которое способствовало бы получению пигментов с составом, равным  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4/Ni_{2-x}Co_xSiO_4$ , где  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$ . При взвешивании навески гидросиликагеля принимался во внимание тот факт, что количество  $SiO_2$  в нем составляло 5.8 %. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывали дистиллированной водой, затем выдерживали при температуре 80–100 °С в течение 24 ч в сушильном шкафу.

Рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов проводился на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония), идентифицируя регистрируемые рефлексы отражения с помощью программного обеспечения SmartLab Studio II с использованием базы данных ICDD-JCPDS crystallographic 2022. Ультрафиолетовая-видимая (UV-VIS) спектроскопия, осуществляемая на спектрофотометре Agilent Cary 60 UV-Vis, была привлечена для цветометрического анализа полученных пигментов в системе *CIELab*, где  $L^*$  – яркость ( $L^* = 0$  – черный цвет,  $L^* = 100$  – белый цвет);  $a^*$  – зеленый цвет (-)/красный цвет (+);  $b^*$  – синий цвет (-)/ желтый цвет (+).

Несмотря на то, что на рентгенограммах конечных образцов, полученных из исходных смесей с составом  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  и  $Ni_{2-x}Co_xSiO_4$ , независимо от количества вводимого хромофора обнаруживаются только дифракционные пики, соответствующие рефлексам отражения  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  и  $\alpha$ - $Zn_2SiO_4$  наряду с оксидом никеля  $NiO$  соответственно (Рис.), синтезированные продукты отличаются широким диапазоном оттенков синего и зеленого цвета (Таблицы 1 и 2).

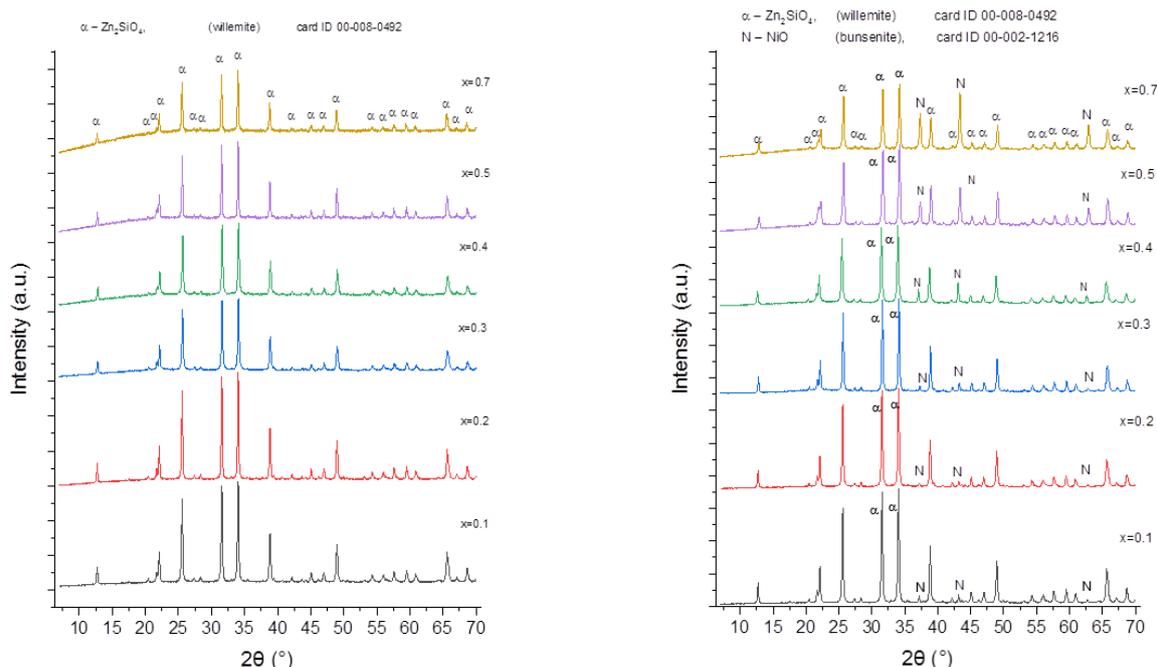


Рис. Дифрактограммы конечных продуктов, полученных после термообработки при 900 °С промежуточных соединений, осажденных из исходных смесей с составом  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  и  $Zn_{2-x}Ni_xSiO_4$

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Изменение цветовых координат и цветовой гаммы конечного продукта, в зависимости от мольного содержания Co в исходной смеси  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$ .

Co	L	a	b	
0.1	64.803	-6.753	-40.65	
0.2	56.677	-7.942	-59.04	
0.3	50.26	-5.49	-62.43	
0.4	51.836	-5.725	-61.24	
0.5	42.35	0.1405	-68.22	
0.7	43.58	-4.921	-66.63	

Таблица 2. Изменение цветовых координат и цветовой гаммы конечного продукта, в зависимости от мольного содержания Ni в исходной смеси  $Zn_{2-x}Ni_xSiO_4$ .

Ni	L	a	b	
0.1	83.417	-4.894	-7.816	
0.2	76.346	-9.271	-12.67	
0.3	78.671	-8.062	-9.781	
0.4	76.508	-5.451	2.4069	
0.5	81.503	-6.124	7.2996	
0.7	84.834	-7.812	8.9135	

Цветовые координаты конечных продуктов, измеренные в системе *CIE Lab*, наглядно показывает, как меняется цветовая гамма в зависимости от выбора и количества хромофора, добавляемого в исходную смесь с составом  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  и  $Zn_{2-x}Ni_xSiO_4$  (Таблицы 1 и 2).

Максимальная отрицательная величина  $b$  (-68.218), измеряемая при добавлении 0.5 моль ионов  $Co^{2+}$  в исходную смесь  $SiO_2-NaOH-ZnCl_2-CoCl_2-H_2O$ , свидетельствует о получении пигмента с наиболее насыщенным синим цветом, известным как ультрамарин, по сравнению с синими оттенками других образцов (Таблица 1). Что касается второй системы, то при увеличении концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в смеси  $SiO_2-NaOH-ZnCl_2-NiCl_2-H_2O$  до 0.3 моль, измеряемые параметры  $a$  и  $b$  находятся в области малых отрицательных значений ( $a=-4.8938 \div -9.2713$ ;  $b=-7.8157 \div -12.666$ ) при высоких положительных показателях  $L$  ( $L=76.346 \div 83.417$ ), соответствуя пигментам голубого оттенка, который плавно переходит в зеленый цвет при введении 0.4 моль хромофора Ni (Таблица 2). При этом наблюдается резкий скачок значения  $b$  в область положительных значений ( $b=2.4069$ ), соответствующей желтому цвету (Таблица 2). Дальнейшее увеличение содержания Ni ( $x=0.5 \div 0.7$ ) сопровождается увеличением параметров  $a$  и  $b$  в отрицательную и положительную сторону соответственно, свидетельствуя об образовании пигментов с более насыщенным зеленым цветом.

Итак, экспериментальные исследования показали, что гидросиликагель, выделенный из серпентиновых минералов, может не только использоваться в качестве источника диоксида кремния, но и позволяет получить виллемитовые пигменты с составом  $Zn_{2-x}Co_xSiO_4$  и  $Zn_{2-x}Ni_xSiO_4$  более упрощенным методом осаждения по сравнению с технологиями, описанными в литературе: высокотемпературным твердофазным, золь-гель, гидротермальными способами. Благодаря вовлечению гидросиликагеля в процесс осаждения не только понижается температура синтеза конечных продуктов, но и сокращается время реакции и термообработки, упрощается процедура получения промежуточных соединений. Цветовые гаммы зеленого и синего цвета в синтезируемых виллемитовых пигментах могут контролироваться выбором и концентрацией вводимых ионов:  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

Полученные данные являются хорошей основой для проведения последующих исследований и открывают новое направление для получения силикатных пигментов, имеющих широкое практическое применение.

### Литература:

1. Zulumyan N.H., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., et al. The development of a new route to the synthesis of strontium orthosilicate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 137. № 4. P. 1471–1481.
2. Исаакян А.Р., Зулумян Н.О., Меликян С.А., и др. Применение гидросиликагеля, выделенного из серпентинов, для получения наноразмерных кристаллов  $\beta$ -волластонита // *Журнал физической химии.* 2020. Т. 94. № 10. С. 1533–1538.

3. Dimitrov T. I., Markovska I. G., Ibrevva T. H. Structure and properties of willemite ceramic pigments obtained by a sol-gel method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. № 893. 2020. doi:10.1088/1757-899x/893/1/012001

4. Babu B.Ch., Kumar K.N., Rudramadevi B.H., et al. Synthesis, structural and dielectric properties of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  nanoceramics by a sol-gel method // Ferroelectrics Letters. 2014. V. 41. P. 28–43.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научных проектов № 21SCG-1D013 и № 21T-1D131.*

УДК 544.774.2+541.49

### ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кискин М.А., Ямбулатов Д.С., Ефимов Н.Н., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

*mkiskin@igic.ras.ru*

**Аннотация.** Использование подходов координационной химии в золь-гель технологии расширяет спектр функциональных свойств аэрогелей. В докладе будут представлены результаты по развитию подходов химической модификации аэрогелей функциональными комплексами.

**Ключевые слова:** золь-гель синтез, иммобилизация, металлокомплексы, люминесцентные материалы, магнитные материалы.

Использование подходов координационной химии в золь-гель технологии в значительной степени расширяет спектр функциональных свойств и областей применения комплексных соединений и аэрогелей, в том числе гетерогенного катализа, материалов для сенсоров, сцинтилляторов, лазеров и др. [1,2]. В частности, модификация аэрогелей координационными соединениями позволяет получать новые полифункциональные материалы, сочетающие превосходные каталитические, фотокаталитические, оптические и другие свойства с высокой пористостью и удельной площадью поверхности [3].

Основным подходом к получению металлооксидных аэрогелей, модифицированных координационными соединениями, является физическое связывание металлокомплексов с матрицей за счет их захвата формирующимся гелем, либо в результате их внедрения в сетку уже сформированного геля. Синтез аэрогелей, модифицированных комплексами РЗЭ, может быть реализован в результате совместного гелеобразования модификатора и алкоксисилана/золя  $\text{SiO}_2$  в процессе золь-гель перехода. Альтернативным способом получения модифицированных аэрогелей является химическое связывание координационных соединений с матрицей аэрогеля. Этот подход предполагает наличие донорных функциональных групп, привитых к матрице аэрогеля, способных связывать ионы металлов или молекул комплексов металлов.

В докладе будут представлены результаты исследований направленных на получение люминесцентных гелей с ковалентным связыванием комплекса европия(III) в матрице  $\text{SiO}_2$  посредством координации биметаллического  $\text{ZnEu}$ -комплекса этилендиамин-функционализированного геля [4]. В модифицированном геле частица  $\text{Zn}_2\text{Eu}$  связана с поверхностью матрицы атомами цинка, образующие связи с аминогруппами, а лигандное окружение атома европия(III) в виде ароматических карбоксилат-анионов экранирует процессы тушения эмиссии иона металла и является лигандом-антенной одновременно. С другой стороны, аминогруппы могут координироваться к атомам кобальта(II) из раствора соли и образовывать окружение, подобное известным аминок-комплексам кобальта(II). В результате этой части исследования получена серия аэрогелей с различным количеством кобальта(II) и изучен концентрационный эффект на их магнитные свойства, медленную

магнитную релаксацию [5].

## Литература:

1. Leventis N, Elder IA, Rolison DR et al. Durable modification of silica aerogel monoliths with fluorescent 2,7-diazapyrenium moieties. Sensing oxygen near the speed of open-air diffusion // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2837–2845
2. Reisfeld R. Prospects of sol–gel technology towards luminescent materials. // Opt. Mater. 2001. V. 16. P. 1–7.
3. Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Кискин М.А. и др. Функционализация аэрогелей координационными соединениями // Коорд. химия. 2022. Т. 48. №. 2. С. 98-128.
4. Yarov Kh.E., Kottsov S.Yu., Baranchikov A.E. et al. Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex // J. Sol-Gel Science and Technology. 2019. V. 92, P. 304-318.
5. Kottsov S.Yu., Shmelev M.A., Baranchikov A.E. et al. Aerogel-based single-ion magnets: A case study of a cobalt(II) complex immobilised in silica // Molecules. 2023. V. 28. P. 418.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.*

УДК: 620.22(063)-535

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНИК СПЕКАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $Al_2O_3$ –Ce:YAG ДЛЯ ВЫСОКОМОЩНОГО ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ОСВЕЩЕНИЯ

Косьянов Д.Ю.<sup>1</sup>, Ворновских А.А.<sup>1</sup>, Шичалин О.О.<sup>1</sup>, Папынов Е.К.<sup>1</sup>, Завьялов А.П.<sup>1,2</sup>,  
Леонов А.А.<sup>3</sup>, Балабанов С.С.<sup>4</sup>, Liu X.<sup>5</sup>, Li J.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>4</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>5</sup>Шанхайский институт керамики КАН, Шанхай, Китай

Kosianov.diu@dvfu.ru

**Аннотация.** При переходе от индивидуальной техники искрового плазменного спекания (ИПС) к ее сочетанию с последующей обработкой горячим изостатическим прессованием (ГИП) показан рост внешней квантовой эффективности (EQE) люминофоров на 4-10%.

**Ключевые слова:**  $Al_2O_3$ –Ce:YAG, керамика, микроструктура, люминесценция.

Типичным методом получения белого света является комбинирование коммерчески-доступных синих светодиодов (СД) с желтыми конверсионными фотолюминофорами, ведущим из которых выступает иттрий-алюминиевый гранат, легированный ионами  $Ce^{3+}$  (Ce:YAG), в форме порошка с органическими связующими. В качестве привлекательных источников возбуждения будущих поколений также предлагаются сверхъяркие синие лазерные диоды (ЛД): комбинирование на их основе ставит целью достижение высокой эффективности и качества белого света, что объясняется линейным возрастанием внешней квантовой эффективности (EQE) ЛД в зависимости от рабочего тока. Одним из базовых конструктивных требований в контексте разработки долговечного, высокоэффективного яркого СД или ЛД освещения является разработка люминофоров, способных выдерживать высокие мощности возбуждения и, как следствие, тепловое воздействие от диодов [1].

Для преодоления проблем с термической стабильностью, исследовано множество новых форм Ce:YAG: люминофоры в стекле, прозрачные керамики и монокристаллы, стеклокерамики, композитные керамики и эвтектики. В роли идеального конвертера цвета для сверхъярких источников белого свечения рассматриваются композитные керамики  $Al_2O_3$ –Ce:YAG на основе функциональной и термостабильной фаз [1]. При этом, в рамках керамических технологий ключевое внимание уделяется поиску наиболее эффективного и практичного способа управления рассеянием света в создаваемых композитах с учетом их физико-механических и тепловых свойств. Считается, что эффективность и однородность

светоотдачи керамического люминофора на основе  $Al_2O_3$ -YAG в большей степени задается общей пористостью и морфологией (размером зерен) составных фаз.

В работе, контролируемый рост зеренной и поровой структур предлагается обеспечивать как применением индивидуальной техники искрового плазменного спекания (ИПС), так и ее сочетанием с последующей обработкой горячим изостатическим прессованием (ГИП). Широкий интервал варьируемых параметров позволит моделировать процессы спекания керамик в условиях как близких к стационарным, так и в нестационарных условиях нагрева, когда ключевую роль в уплотнении порошков играют процессы неравновесной диффузии по границам зёрен керамик [2].

Перспективность применения комбинированных техник спекания была показана на примере сочетания ИПС и ГИП при формировании композитов  $Al_2O_3$ -Ce:YAG (0.05-0.3 ат.%). Серия образцов (фаза  $Al_2O_3$  – 11.5 вес. %) получена при использовании предварительно оптимизированных параметров консолидации в рамках метода ИПС (Рис. 1) [3]. При переходе от техники ИПС к ИПС+ГИП показан рост EQE люминофоров на 4-10% (Рис. 2б). Максимальное значение EQE ~75.5% в серии получено на образце  $Al_2O_3$ -Ce:YAG (0.2 ат.%), и находится на уровне с таковым для коммерческих люминофоров Ce:YAG [1-3]. Системы демонстрировали увеличение светоотдачи с ростом соотношения средних размеров зерен гранат/корунд и уменьшением величины остаточной пористости материала (Рис. 2а). Разработанные мелкозернистые керамики  $Al_2O_3$ -Ce:YAG являются многообещающими кандидатами в качестве термостойких и эффективных конверсионных фотолюминофоров для полностью твердотельных источников высокоомощного и сверхъяркого освещения.

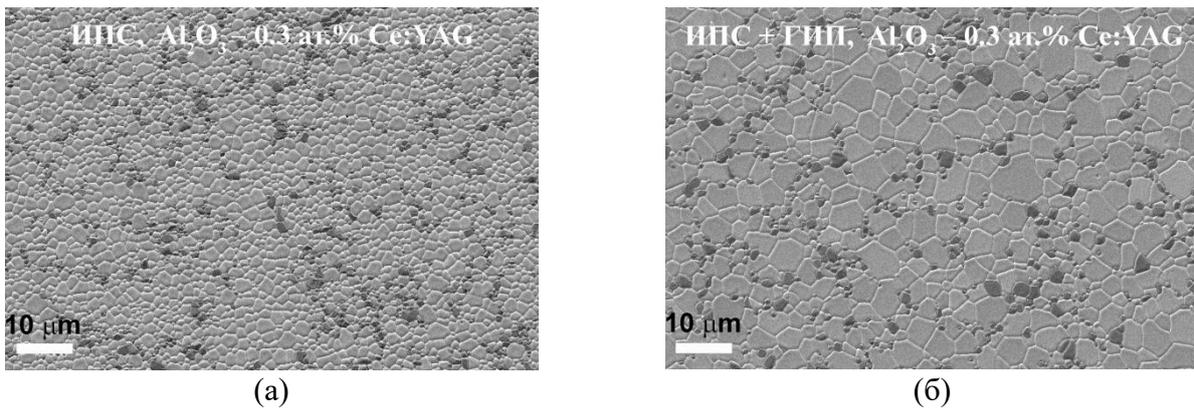


Рис. 1. СЭМ-изображения композитных керамик  $Al_2O_3$ -Ce:YAG (0.3 ат.%), полученных методом реактивного ИПС (а) и в сочетании с последующей обработкой ГИП (б).

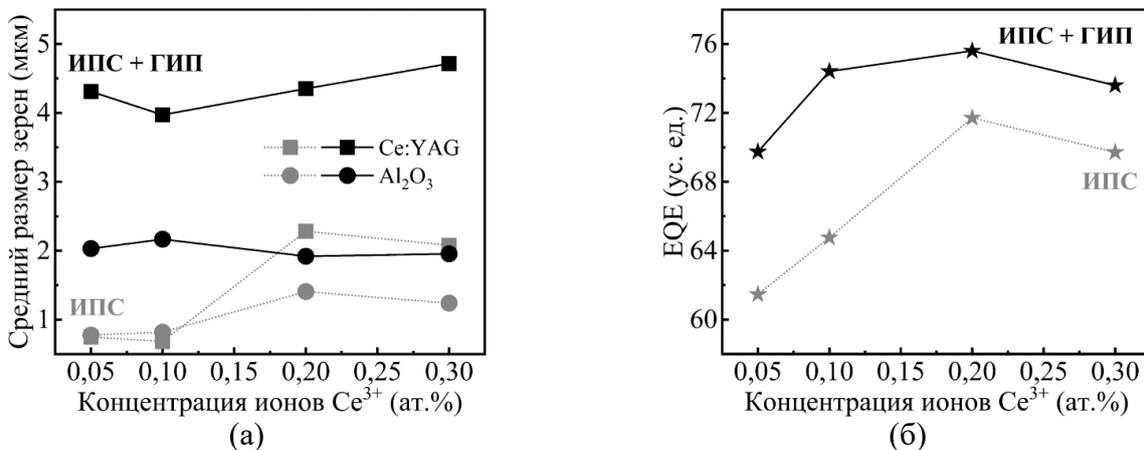


Рис. 2. Зависимости средних размеров зерен составных фаз (а) и внешней квантовой эффективности (б) композитных керамик  $Al_2O_3$ -Ce:YAG (0.05-0.3 ат.%), полученных методом реактивного ИПС и в сочетании с последующей обработкой ГИП.

## Литература:

1. Li S., Zhu Q., Tang D., et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting // Journal of Materials Chemistry C. 2016. V. 4. P. 8648-8654.
2. Zhu Q.-Q., Li S., Yuan Q. Transparent YAG:Ce ceramic with designed low light scattering for high-power blue LED and LD applications // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41. P. 735-740.
3. Kosyanov D.Yu., Vornovskikh A.A., Shichalin O.O., et al. Reactive SPS of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RE:YAG (RE = Ce; Ce+Gd) composite ceramic phosphors // Journal of Advanced Ceramics. 2023. V. 12. P. 1015-1032.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 20-73-10242).  
Косьянов Д.Ю. благодарен Совету по грантам Президента Российской Федерации  
(Стипендия № СП-3221.2022.1) за финансовую поддержку исследований по развитию  
методов получения передовых керамических материалов.*

УДК: 620.22(063)-535

## КОНВЕРСИОННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ СВЕРХЪЯРКОГО БЕЛОГО ЛАЗЕРНОГО ОСВЕЩЕНИЯ

Косьянов Д.Ю.<sup>1</sup>, Ворновских А.А.<sup>1</sup>, Шичалин О.О.<sup>1</sup>, Папынов Е.К.<sup>1</sup>, Завьялов А.П.<sup>1,2</sup>,  
Леонов А.А.<sup>3</sup>, Wang Y.<sup>4</sup>, Cheng Z.<sup>4</sup>, Liu X.<sup>4</sup>, Li J.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>4</sup>Шанхайский институт керамики КАН, Шанхай, Китай

Kosianov.diu@dvfu.ru

**Аннотация.** В рамках метода реакционного искрового плазменного спекания впервые получены мелкозернистые композиты Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RE:YAG (RE = Ce; Ce/Gd), показана их применимость как конверсионных люминофоров в источниках сверхъяркого белого лазерного освещения.

**Ключевые слова:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce:YAG, керамические люминофоры, реакционное ИПС, лазерное освещение.

Лазерное освещение имеет ряд преимуществ по сравнению со светодиодным: малое падение эффективности (т.н. “droop effect”) лазерных диодов (ЛД) с увеличением тока; высокая выходная мощность и яркость; высокое оптическое усиление; высокое дифференциальное усиление, что позволяет реализовать Li-Fi и обеспечить частоту модуляции более 5 ГГц. Так, если в случае использования синего светодиода (СД) эффективная плотность входящей мощности ограничена 0.03 Вт·мм<sup>-2</sup>, то для ЛД с кристаллами синего диапазона длин волн она составляет уже около 250 Вт·мм<sup>-2</sup> [1]. Важное преимущество лазерной осветительной системы – возможность размещения источника света вне осветительного прибора с передачей излучения по оптоволокну. Это позволяет обеспечить оптимальный температурный режим источника света. Данная работа посвящена разработке мелкозернистых керамик-композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RE:YAG (RE = Ce; Ce/Gd) как многообещающих кандидатов в качестве преобразователей света для применения в области твердотельных источников сверхъяркого лазерного освещения высокой мощности.

Новые материалы впервые получены в рамках метода реакционного искрового плазменного спекания (ИПС) смеси порошков исходных оксидов. Содержание ионов Ce<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup> составило 0.1 ат.% и 25 ат.%; фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15 вес.%. Внешняя квантовая эффективность (EQE) лучших Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce:YAG и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ce:(Y,Gd)AG образцов достигала 80.7% и 72% при близком времени жизни ~63.8 нсек, что соответствует параметрам коммерческих материалов Ce:YAG [2]. Согласно предварительным измерениям при возбуждении синим ЛД (λ=450 нм) с плотностью мощности возбуждения 1 Вт·мм<sup>-2</sup>, максимальные значения люминесцентной эффективности LE составили 264 Лм·Вт<sup>-1</sup> (5596 К) и 225 Лм·Вт<sup>-1</sup> (5374 К). Лазерно-

индуцированное насыщение люминесценции не наблюдалось до значений плотности мощности  $\sim 18 \text{ Вт}\cdot\text{мм}^{-2}$  (3210 Лм) и  $\sim 8 \text{ Вт}\cdot\text{мм}^{-2}$  (1290 Лм), соответственно.

### Литература:

1. Wierer J.J., Tsao J.Y., Sizov D.S. Comparison between blue lasers and light-emitting diodes for future solid-state lighting // *Laser & Photonics Reviews*. 2013. V. 7. P. 963-993.
2. Cozzan C., Lheureux G., O'Dea N., et al. Stable, heat-conducting phosphor composites for high-power laser lighting // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 10. P. 5673-5681.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 20-73-10242).*

*Косьянов Д.Ю. благодарен Совету по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия № СП-3221.2022.1) за финансовую поддержку исследований по развитию методов получения передовых керамических материалов.*

УДК 548.3

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА И ГАДОЛИНИТА

Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Копылова Ю.О.<sup>1,2</sup>, Горелова Л.А.<sup>1</sup>, Верецагин О.С.<sup>1</sup>

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru*

**Аннотация.** Методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии изучена эволюция структур ряда боросиликатов типа стиллуэллита  $\text{REEBSiO}_5$  ( $\text{REE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ ) и природных соединений типа гадолинита:  $\text{Ca}_2\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  и  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$

**Ключевые слова:** кристаллохимия, структурный анализ, термическое поведение, оксиды, РЗЭ

Кристаллические структуры соединений семейства стиллуэллита  $\text{ATT}'\text{O}_5$  ( $\text{A} = \text{REE}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{T} = \text{B}, \text{Be}$  и  $\text{T}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$ ) и гадолинита  $\text{A}_2\text{MT}_2\text{T}'_2\text{O}_8\text{O}_2$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{REE}, \text{Pb}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \square, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Al}$ ;  $\text{T} = \text{B}, \text{Be}, \text{Li}$ ;  $\text{T}' = \text{Si}, \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Be}, \text{S}$ ;  $\text{O} = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$ ) основаны на тетраэдрических цепях (стиллуэллит) и слоях (гадолинит), образованных мелкими катионами, соединяющихся через координационные полиэдры более крупных, как правило, двух-, трёх валентных атомов. Фазы  $\text{ATT}'\text{O}_5$ , содержащие более крупные нететраэдрические катионы ( $\text{A} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), кристаллизуются за редкими исключениями в типе стиллуэллита, тогда как представители с более мелкими РЗЭ имеют слоистую структуру типа гадолинита [1]. Как видно из общих формул, данные группы соединений обладают достаточно широким спектром изоморфных замещений и представляют собой, таким образом, удобные объекты для исследования свойств в зависимости от химизма.

Соединения типа стиллуэллита известны достаточно давно своими оптическими и электрическими характеристиками. Особенно активно в последние десятилетия были исследованы германаты, среди которых  $\text{LaBGeO}_5$  (LBGO) используется как оптический материал, в том числе для UV диапазона. В последнее время стиллуэллитоподобные боросиликаты также активно исследуются в качестве материалов для современных оптических применений [2]. В нашей недавней работе [3] было показано, что природный стиллуэллит,  $\text{CeBSiO}_5$ , при нагревании испытывает переход типа порядок-беспорядок, при этом один из тетраэдров  $\text{BO}_4$  в боросиликатной цепи из разупорядоченного в низкотемпературной фазе становится упорядоченным при температуре  $450^\circ\text{C}$ . Подобный механизм полиморфного превращения, в ходе которого структура теряет свою полярность, предполагался также для  $\text{LaBSiO}_5$ , однако систематического исследования не проводилось. В

данной работе методами дифракции на порошках и монокристаллах в широком интервале температур (от -180 до 1200 °С) исследовали термическое поведение фаз REEBSiO<sub>5</sub> (REE = La, Ce, Nd), включая фазовые превращения, определение тензора термического расширения и характера деформаций стиллуэллитовой структуры на атомном уровне в зависимости от типа нететраэдрического катиона. Обнаружено, что температура полиморфного перехода, при котором структура стиллуэллита становится упорядоченной, резко возрастает при уменьшении радиуса REE катиона от 150 (для La) до 900 °С (для Nd). В области перехода все три фазы демонстрируют низкое или отрицательное расширение в плоскости 001, связанное со сближением атомов в разупорядоченном полиэдре. Структура стиллуэллита устойчива до температур не менее 1000 °С, выше разлагается с образованием фаз типа REE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или REE<sub>3</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.

Фазы типа гадолинита вызывают стабильный интерес как обладатели редких металлов, в том числе бериллия. Природное соединение Ca<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub> (минерал гидроксилгердерит) исследовали при высоких температурах и давлениях [4]. Показано, что термические и барические деформации структуры носят подобный характер: направление максимального расширения и сжатия в структуре совпадает с перпендикуляром к слоистому мотиву. Соединение демонстрирует уникальную стабильность до ~100 ГПа и является, таким образом, самым стабильным в семействе гадолинита среди исследованных на данный момент Al-, B-, Be-силикатов.

Термическое поведение Ca<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (гомилит) и Ca<sub>2</sub>□B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub> (датолит) изучалось на предмет детального исследования высокотемпературного топотактического превращения структуры типа гадолинита в тип мелилита Ca<sub>2</sub>M(XSiO<sub>7</sub>) M = Mg, Al реже Fe, B, Zn, Be, Si. X = Si, Al реже Be, B. В работе [5], было показано, что датолит, Ca<sub>2</sub>□B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>, при 750°С переходит в соединение Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, который в свою очередь при дальнейшем нагреве испытывает необычное превращение с понижением симметрии. Последнее зафиксировать при терморентгенографии монокристаллов не удалось. Монокристалл Ca<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub> переходит в мелилитовую фазу при 780°С, полностью сохраняя свою кристалличность. Немного более высокая температура перехода, во-видимому, объясняется присутствием железа, придающего слою большую плотность и, соответственно, большую термическую стабильность. Процессы окисления железа заметно влияют на характер термического расширения, отражаясь в уменьшении параметров ячейки гомилита Ca<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub> в области 500–700°С.

### Литература:

1. Juwhari H. K., White, W. B. Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures // Mater. Lett. 2010. Vol. 64 (15). P. 1751–1754.
2. Li L., Huang F., Shi Y., Luo Z.-Z., Wang G.-Q., Li X.-X., Li B., Zhang L., Yu Y., Feng Ya-N., Yang Ch., Yu Y., Poepelmeier K. R. Triple-Wavelength Lasing with a Stabilized β-LaBSiO<sub>5</sub>:Nd<sup>3+</sup> Crystal // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 11822–11830.
3. Krzhizhanovskaya M. G., Kopylova Yu. O., Obozova E. D., Zalesskii V. G., Lushnikov S. G., Gorelova L. A., Shilovskikh V. V., Ugolkov V. L., Britvin S. N., Pekov I. V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO<sub>5</sub>, a natural prototype for a family of NLO-active materials // J. Solid. State Chem. 2023. V. 318. P. 123786
4. Gorelova L., Vereshchagin O., Aslandukov A., Aslandukova A., Spiridonova D., Krzhizhanovskaya M., Kasatkin, A., Dubrovinsky L. Hydroxylherderite (Ca<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>) stability under extreme conditions (up to 750°C/100 GPa) // J. Am. Ceram. Soc. 2023. Vol. 106. P. 2622–2634.
5. Krzhizhanovskaya M.G., Gorelova L.A., Bubnova R.S., Pekov I.V., Krivovichev S.V. High-temperature crystal chemistry of layered calcium borosilicates: CaBSiO<sub>4</sub>(OH) (datolite), Ca<sub>4</sub>B<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>5</sub> ('bakerite') and Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (synthetic analogue of okayamalite) // Phys. Chem. Miner. 2018. Vol. 45, N 5. P. 463–473.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №22-27-00430). Авторы выражают благодарность ресурсному центру «Рентгенодифракционных методов исследований» Научного парка СПбГУ за техническую поддержку*

УДК 546.185 + 536.413

## ФОСФАТЫ СТРУКТУРЫ $\alpha$ -CaMg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Лавренов Д.А., Петьков В.И.

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

Lavrenov\_D.A@mail.ru

**Аннотация.** Фосфаты  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) синтезированы и охарактеризованы методами рентгенографии, включая метод Ритвельда и терморентгенографические исследования при 173–473 К. Они образуют новую для фосфатов группу соединений со структурой  $\alpha$ -CaMg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** фосфаты, структура  $\alpha$ -CaMg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, метод Ритвельда, тепловое расширение

Фосфаты, принадлежащие структурному типу минерала коснарита  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , изоструктурного синтетическому  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NЗР), представляют собой серию изоморфных соединений на основе модифицированной структуры  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Замещение атомов натрия в известном фосфате  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NЗР элементами в степени окисления +3 допускает существование еще не изученных фосфатов  $\text{R}^{3+}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  и в более общем случае нового типа  $\text{RR}'_2(\text{PO}_4)_3$  ( $R = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{R}' = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}$ ). При синтезе фосфатов  $\text{RR}'_2(\text{PO}_4)_3$  предполагали, что они будут относиться к структурным аналогам NЗР-фаз.

Цель данной работы – синтез и исследование фосфатов  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$  с  $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ .

Фосфаты синтезировали твердофазным методом из прекурсоров, полученных испарением растворителя и кристаллизацией солей, содержащих элементы, образующие целевой продукт. Образцы подвергали поэтапной термообработке при 600–1270°C до полного завершения синтеза.

Полученные образцы, представлявшие собой поликристаллические порошки, охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000).

По данным рентгенографии  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  и образцы состава  $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) кристаллизуются в структуре  $\alpha$ -CaMg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Рис. 1). Данные электронно-зондового микроанализа показали однородность состава их зерен и соответствие ожидаемых и фактических составов с учетом погрешности метода.

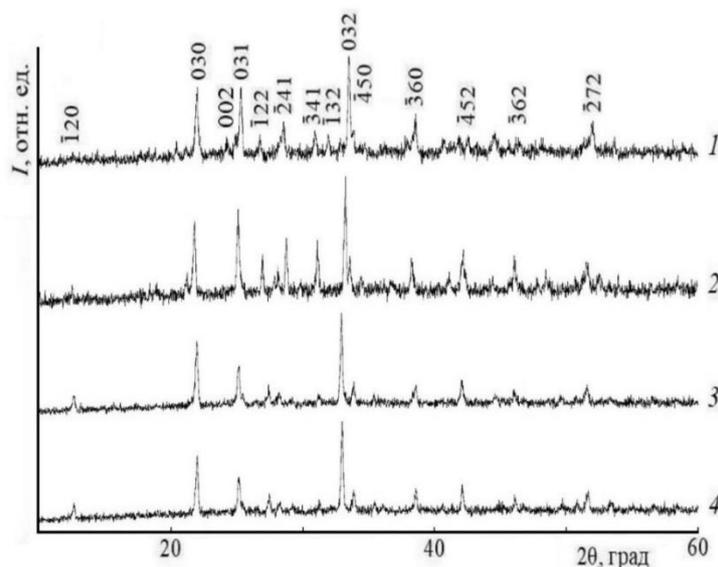


Рис. 1. Рентгенограммы фосфатов  $\text{RCr}_2(\text{PO}_4)_3$ :  $R = \text{La}$  (1),  $\text{Ce}$  (2),  $\text{Pr}$  (3),  $\text{Nd}$  (4).

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Для подтверждения строения фосфата  $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$  проведено уточнение его структуры при комнатной температуре методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 1. На рис. 2 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы  $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Основу структуры формирует каркас  $\{[\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ , в котором атомы Cr координированы шестью атомами кислорода от шести тетраэдров  $\text{PO}_4$  с расстоянием Cr–O 1.899–2.069 Å и P–O 1.414–1.545 Å. Тетраэдры  $\text{PO}_4$  двумя вершинами скрепляют вершины двух сдвоенных гранями октаэдров  $\text{CrO}_6$ , образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас.

Таблица 1. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры  $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$

Характеристика	$\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$
Пространственная группа, Z	$P6_3/m, 6$
$a, \text{Å}$	13.9889(6)
$c, \text{Å}$	7.3261(3)
$V, \text{Å}^3$	1241.57(10)
$\rho_{\text{рент.}}, \text{Г/см}^3$	4.277
Интервал углов $2\theta$ , град	20.00 – 110.00
Шаг сканирования	0.02
Число рефлексов отражения	566
Число уточняемых параметров	структ. – 48 прочие – 22
Факторы достоверности:	
$R_{\text{wp}}, \%$	2.48
$R_{\text{p}}, \%$	1.84
S	1.51

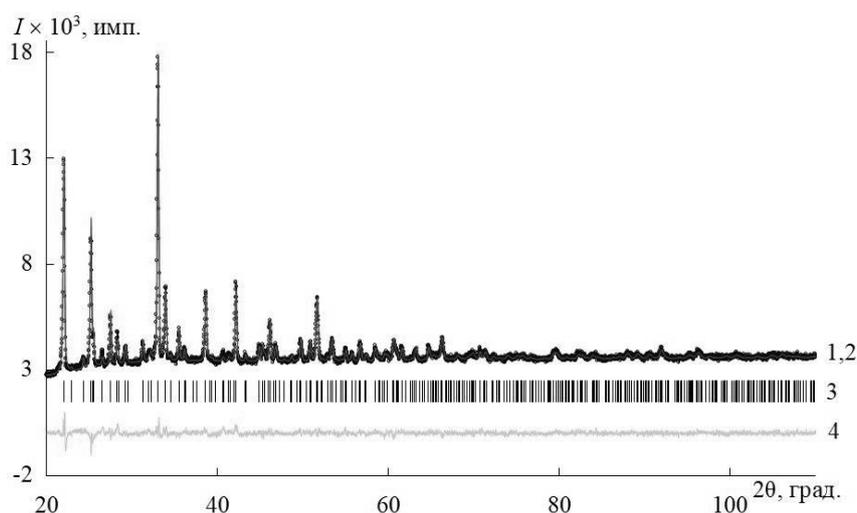


Рис. 2. Экспериментальный (1, сплошная линия) и рассчитанный (2, точки) рентгендифракционные спектры фосфата  $\text{NdCr}_2(\text{PO}_4)_3$ . Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы, кривая в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров (4).

В пустотах каркаса располагаются атомы Nd, которые окружены шестью атомами кислорода (координационные полиэдры – тригональная призма Nd1 и антипризма Nd2).

Расстояния Nd–O распределены в пределах 2.353–2.426 Å.

В фосфате присутствуют два типа цепочек, а именно бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам  $\text{NdO}_6$ -октаэдров и столбцы димеров  $[\text{CrO}_{3/1}\text{O}_{3/2}]_2 = \text{Cr}_2\text{O}_9$ .

Использование терморентгенографии позволило получить прямую информацию о тепловом расширении кристаллической решетки и преобразовании кристаллической структуры  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  (Рис. 3) по термическому изменению дифракционной картины.

Тепловое расширение структуры  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , изученное в области температур от 173 до 473 К, анизотропно: прослеживается тенденция незначительного изменения параметра  $c$  и увеличения параметра  $a$  с ростом температуры. Температурная зависимость параметров ячейки  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  аппроксимирована линейно:  $a = 14.301 + 6 \cdot 10^{-5}T$ ,  $c = 7.4261 - 3 \cdot 10^{-5}T$  Å,  $V = 1315.4 + 0.0057T$  Å<sup>3</sup>.

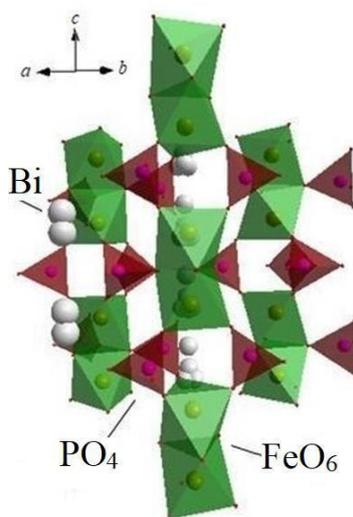


Рис. 3. Фрагмент структуры  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Известно, что тепловое расширение напрямую зависит от типа и силы химических связей в структуре: чем больше деформируются связи между атомами, тем ангармоничнее колебания, больше их амплитуда и больше тепловое расширение. При изменении температуры  $\text{PO}_4$ -полиэдры могут лишь разворачиваться друг относительно друга вокруг общих атомов кислорода, практически не изменяя свою конфигурацию и размер. В то же время,  $\text{Bi}^{3+}$  имеет высокую поляризуемость, а наличие заполненных  $ns$ -орбиталей, вакантных  $np$ - и  $nd$ -оболочек приводят к относительно легкой деформации внешних электронных оболочек. В  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  бесконечные колонки из соединенных друг с другом по ребрам  $\text{BiO}_6$ -октаэдров сильно деформированы, в отличие от столбцов димеров ( $\text{Fe}_2\text{O}_9$ ) меньшего размера [1]. Поскольку цепочки  $\text{BiO}_6$ -октаэдров и димеров  $\text{Fe}_2\text{O}_9$  ориентированы параллельно оси  $c$ , свидетельствуя о наибольшей прочности связей в данном направлении, можно ожидать проявления наименьшего теплового расширения именно вдоль оси  $c$ , что подтверждается экспериментальными данными. Для  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\alpha_a = 4.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -3.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{av} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) характерны противоположные по знаку и близкие по величине коэффициенты теплового линейного расширения (КТЛР). Фосфат характеризуется малыми КТЛР и анизотропией расширения и относится к низкорасширяющимся материалам.

### Литература:

1. Pet'kov V. I., Somov N. V., Lavrenov D. A., Sukhanov M. V., Fukina D. G. Synthesis and structure of two phosphate representatives formed by metal cations in oxidation state III,  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  analogues // *Crystallogr. Rep.* 2020. V. 65. № 5. P.716–720.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-23-00044).*

УДК 546.185+536.413

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКОФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Петьков В.И.<sup>1</sup>, Лапин А.В.<sup>1</sup>, Куликова Н.С.<sup>1</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Кольский научный центр Российской академии наук, Апатиты, Россия

petkov@inbox.ru

**Аннотация.** Силикофосфаты  $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) синтезированы и охарактеризованы методами рентгенографии, в том числе терморентгенографии от  $-100$  до  $300^\circ C$ , ИК-спектроскопии, ТГ-ДСК, СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа. Оценена их термическая и гидролитическая устойчивость.

**Ключевые слова:** силикофосфаты, каркасные структуры, тепловое расширение, гидролитическая устойчивость

Натриевые суперионные проводники  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  были открыты в 70-х годах XX века [1]. В настоящее время разработаны перспективные материалы на основе твердых растворов  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) со структурой NASICON, в которых Na, Zr и/или Si заменены изовалентными элементами [2]. В зависимости от практического использования материалы со структурой NASICON могут быть получены в виде поликристаллических монокристаллов или тонких пленок. Основное применение этого типа материалов – твердый электролит в натрий-ионной аккумуляторной батарее [3]. Тонкие или толстые пленки твердого электролита NASICON используются для ионоселективных электродов или газовых сенсорных устройств [4]. Интересно использование возможных твердых растворов  $Cs_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  в качестве экологически безопасных матричных материалов с высоким содержанием радионуклидов, в частности  $^{137}Cs$ , который в ряде жидких радиоактивных отходов определяет более 90% активности.

Существует ряд методов синтеза NASICON: твердофазный, золь-гель, соосаждения, механохимический и др. [5]. Основными считаются твердофазный и золь-гель методы. Недостатки первого метода, основанного на повторяемых стадиях длительного механического измельчения, прессования и спекания материала при высоких температурах (обычно около  $1200^\circ C$ ), – многостадийность и длительность процесса, который занимает 30–50 часов. Золь-гель метод основан на процессах контролируемого гидролиза соединений в водной, органической или спиртовой среде. Золь-гель синтез позволяет получить NASICON с большей однородностью и меньшим размером зерна при более низких температурах. Процесс занимает 20–30 часов.

Цель работы – синтез силикофосфатов  $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) золь-гель способом; изучение фазообразования, теплового расширения и химической устойчивости.

При синтезе смешивали два раствора: водный раствор оксихлорида циркония с дигидрофосфатом аммония и соответствующей солью щелочного металла и раствор тетраэтоксисилана с этиловым спиртом в соотношении 2:1. Процесс гелеобразования протекал при температуре  $95^\circ C$ . Полученные гели подвергали термообработке при доступе воздуха при 400, 600, 800, 900 и  $1000^\circ C$  в течение 10–20 ч на каждой стадии. Поэтапное нагревание чередовали с диспергированием для обеспечения гомогенизации смесей. Порошки  $A_2Zr_2SiP_2O_{12}$  ( $A = Na, Cs$ ) использовали для приготовления керамик методом горячего прессования. Спекание проводили в вакууме ( $<10$  Па) под действием внешнего одноосного давления 45 МПа при скорости нагрева 10 К/мин до температуры  $1100^\circ C$  с выдержкой в течение 1 ч.

Характеристика силикофосфатов проведена с использованием методов рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), терморентгенографии в

интервале температур от  $-100$  до  $300^{\circ}\text{C}$  (температурная приставка Anton Paar ТТК 450), ИК-спектроскопии (спектрофотометр FTIR-8400 с приставкой ATR), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ JEOL JSM-7600F) и рентгеноспектрального микроанализа (OXFORD X-Max 80 (Premium)), синхронного ТГ–ДСК анализа (термоанализатор DTG-60H).

Согласно СЭМ-изображениям образцы представляют собой поликристаллы с мелкозернистой структурой. Карты распределения элементов показывают, что элементы в образцах распределены равномерно. Химический состав образцов по данным микронзондового анализа совпадает со стехиометрическим в пределах погрешности метода.

Результаты проведенного комплексного исследования свидетельствуют о кристаллизации силикофосфатов в структурных типах  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ ), коснарита ( $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ ), лангбейнита ( $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  с  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) (рис. 1а). Очевидно, что фактором, отвечающим за формирование структуры определенного типа, является размер щелочного катиона.

Из-за возможных полиморфных превращений образца  $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  (изменения структурных характеристик) провели синхронный ТГ–ДСК анализ. На кривой ДСК силикофосфата (до  $1000^{\circ}\text{C}$ ) не наблюдали тепловых эффектов.

ИК спектры всех соединений  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  имеют схожие черты с ИК-спектрами ортосиликатов и ортофосфатов благодаря тому, что кремнекислородные и фосфоркислородные тетраэдры имеют характерные области колебаний валентных связей и углов внутри тетраэдров (рис. 1б). В области  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы валентных колебаний  $\text{PO}_4$ -тетраэдров, а валентные колебания  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров – в области  $935\text{--}880\text{ см}^{-1}$ . Смещение полос  $\text{Si-O}$  колебаний к низким волновым числам по сравнению с колебаниями  $\text{P-O}$  обусловлено более низкой валентностью центрального катиона тетраэдра, что приводит к уменьшению силовой постоянной связи. Интенсивность полос валентных колебаний кремнекислородного тетраэдра ниже, чем тетраэдра  $\text{PO}_4$ , что соответствует составам фаз. Полосы деформационных антисимметричных колебаний  $\text{PO}_4$  групп находятся в диапазоне  $645\text{--}550\text{ см}^{-1}$ . Соответствующие колебания кремнекислородных тетраэдров проявлены в области  $520\text{--}485\text{ см}^{-1}$  полосами низкой интенсивности. Полосы ниже  $440\text{ см}^{-1}$  отвечают симметричным деформационным колебаниям  $\text{PO}_4$  тетраэдра.

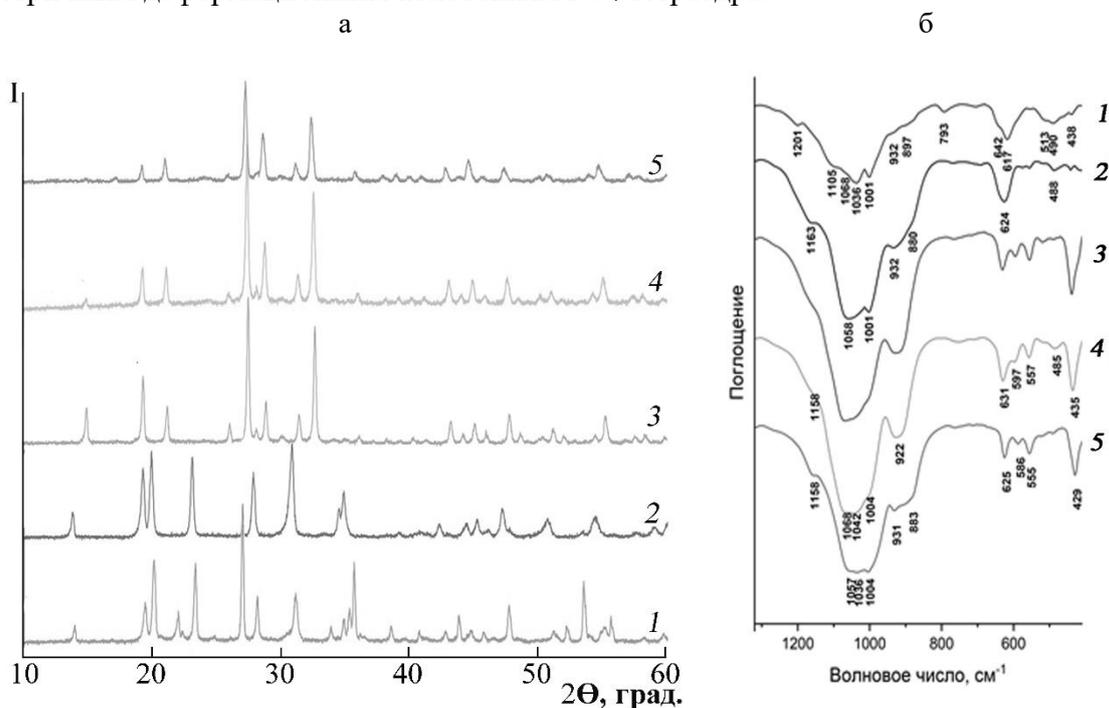


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) силикофосфатов  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ :  
 $\text{A} = \text{Li}$  (1),  $\text{Na}$  (2),  $\text{K}$  (3),  $\text{Rb}$  (4),  $\text{Cs}$  (5).

Тепловое расширение образца  $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  со структурой коснарита анизотропно (рис. 3): сжатие вдоль оси  $a$  и расширение вдоль оси  $c$ , причем больший вклад вносит расширение вдоль оси  $c$ , вследствие чего наблюдается увеличение объема элементарной ячейки образца с ростом температуры. Данный силикофосфат относится к среднерасширяющимся материалам:  $\alpha_a = -1.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{av} = 5.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Образцы со структурой лангбейнита  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) имеют кубические элементарные ячейки. При переходе от K-образца к  $\text{Rb}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  и  $\text{Cs}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  параметр элементарной ячейки  $a$  и объем ячейки увеличиваются с ростом ионного радиуса щелочного катиона. Параметр  $a$  элементарной ячейки образца  $\text{Cs}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  увеличивается линейно с ростом температуры. Этот материал при повышении температуры расширяется изотропно, коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha_a = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

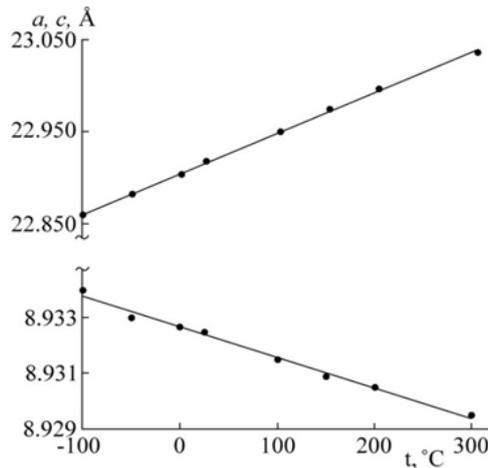


Рис. 2. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки  $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ .

С учетом предполагаемого использования силикофосфата  $\text{Cs}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  в качестве иммобилизующего керамического материала для утилизации радиоактивных отходов было изучено поведение в воде керамики, приготовленной методом горячего прессования. Эксперименты проводили в динамическом режиме ( $t = 90^\circ\text{C}$ ) в аппарате Сокслетта. Минимально достигнутая в эксперименте скорость выщелачивания цезия составила величину  $3 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ . По данным РФА установлено, что фазовый состав образца после испытаний остался неизменным. Полученные данные свидетельствуют о высокой гидролитической устойчивости силикофосфата со структурой лангбейнита: по стабильности в воде образец не уступает другим материалам, включающим цезий (оксидные керамики "synroc", алюмофосфатное и боросиликатное стекла, фосфаты со структурой коснарита).

В морфотропном ряду силикофосфатов  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) под влиянием закономерного замещения щелочного катиона происходит изменение структуры с сохранением каркаса состава  $[\text{Zr}_2\text{SiP}_2\text{O}_{12}]_{3\infty}$ . Отмеченная особенность приводит к ярко выраженному изменению свойств: суперионной проводимости и анизотропному расширению у Li- и Na-образцов; отсутствию ионной проводимости и изотропному расширению образцов с K, Rb и Cs.

### Литература:

- Goodenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 2. P. 203–220.
- Rao Y.B., Bharathi K.K., Patro L.N. Review on the synthesis and doping strategies in enhancing the Na ion conductivity of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  (NASICON) based solid electrolytes // Solid State Ionics. 2021. V. 366-367. P. 115671.
- Ruan Y., Guo F., Liu J. et al. Optimization of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery // Ceram. Int. 2018. V. 46. № 2. P. 1770–1776.
- Paściak G., Mielcarek W., Prociów K., Warycha J. Structural and electrical studies of NASICON material for  $\text{NO}_x$  sensing // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 8. P. 12783–12787.

5. Yang G., Zhai Y., Yao J. et al. A facile method for the synthesis of a sintering dense nano-grained  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}\text{Na}^+$ -ion solid-state electrolyte // ChemComm. 2021. V. 57 № 33. P. 4023–4026.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>.*

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63

### **ТОКСИКОТОЛЕРАНТНЫЙ ОРГАНИЗМ *ASPERGILLUS NIGER* AM1**

Миндубаев А.З.<sup>1</sup>, Бабынин Э.В.<sup>2</sup>, Минзанова С.Т.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ КХТИ).*

<sup>2</sup> *Татарский НИИ АХП ФИЦ КазНЦ РАН*

<sup>3</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.  
mindubaev-az@yandex.ru*

**Аннотация.** Нами выделен штамм гриба, выживающий в присутствии элементарного фосфора, белого и красного. Способность к выживанию дополняется способностью превращать эти ядовитые соединения в ценный компонент питания – соли фосфорной кислоты.

**Ключевые слова:** *Aspergillus niger*, биодegradация.

Биодegradация является важным методом переработки промышленных отходов. Населяющие Землю микроорганизмы приспосабливаются к самым неблагоприятным условиям существования и являются своего рода «иммунной системой» биосферы, способной перерабатывать в биогенные элементы рукотворные вещества практически любого химического строения.

Одностадийный метаболизм чрезвычайно токсичной синильной кислоты в биологические молекулы - протеиногенные аминокислоты [1, 2], указывает на совершенство биохимии микроорганизмов (рис. 1), позволяющее обезвреживать вещества практически любых классов. Даже белый фосфор.

Наш коллектив занимается исследованием биодegradации уже четырнадцать лет. Из них более восьми мы изучаем интересный штамм гриба черного аспергилла *Aspergillus niger* AM1, выделенный в октябре 2014 года из уникального источника – емкости с кусковым белым фосфором, заполненной водой. Споры гриба выжили в этих уникальных условиях! И, более того, аспергилл оказался способен обезвреживать белый фосфор.

Известно, что практически во все среды, используемые для культивирования микроорганизмов, вносят растворимые фосфаты натрия или калия. Фосфор является биогенным элементом и необходим для роста абсолютно всех форм жизни. Выделенный нами гриб растет в культуральной среде, содержащей белый фосфор в качестве единственного источника фосфора (табл. 1). То есть, окисляет белый фосфор до фосфата и включает его в состав растущей биомассы. Биодegradацию белого фосфора наш коллектив наблюдал впервые в мире [3, 4]. Аналогичных работ в статьях и патентах на русском и на английском языках мы не нашли.

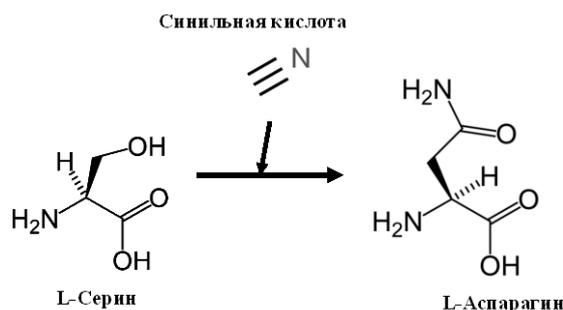


Рис.1. Включение цианида в состав аминокислот аспарагина и аспарагиновой кислоты – убедительный пример биодegradации. По [1, 2]. Рисунок А.З. Миндубаева.

Таблица 1. Рост грибов *A. niger* в средах с различными источниками фосфора через шесть суток после посева.

Источник фосфора	Количество колоний <i>A. niger</i>	Внешний вид колоний
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ – 7.4 г, $KH_2PO_4$ – 2.38 г	49	Крупные спорообразующие
$P_4$ 0.05% масс	11	Спорообразующие, замедленный рост
Отсутствует	33	Мелкие, спорообразование снижено

Дальнейшие наши исследования показали, что необычный аспергилл способен обезвреживать красный фосфор – другую аллотропную модификацию этого элемента, более стабильную, чем белый фосфор.

Разумеется, мы стали расширять поиск веществ, разлагаемых *A. niger* AM1. Начали с веществ, содержащих фосфор. Выяснили, что он растет в средах, содержащих фосфонаты (в том числе гербицид глифосат), дитиофосфаты, фосфорамиды, фосфорномолибденовую и фосфорновольфрамную кислоты [4]. Кроме того, штамм оказался солубилизатором фосфата – он хорошо растет в средах с нерастворимым в воде ортофосфатом кальция.

Филогенетическое дерево штамма, построенное по базе нуклеотидных последовательностей NCBI показало, что ближайшими родственниками AM1 являются два штамма *Aspergillus niger* из Китая (обнаружены недалеко от Нанкина), которые также солубилизируют нерастворимые фосфатные минералы. В целом, кластер штаммов, к которому относится наш штамм, распространен в Юго-Восточной Азии и Индостане. Вероятно, белый фосфор, с которым мы работаем, был произведен в Китае, и вместе с ним к нам был завезен китайский штамм гриба.

Исследования показали, что белый фосфор оказывает заметное воздействие на белковый профиль и морфологию нашего штамма. Включаются защитные механизмы – утолщение и изменение структуры клеточной стенки, рост числа и размера митохондрий, появление новых белков в протеоме. Интересно, что в декабре 2016 года мы получили дочерний штамм гриба *A. niger* AM2, еще более адаптированный к росту в среде с белым фосфором. Утолщенная клеточная стенка и увеличенные митохондрии у него наблюдаются и в контроле, в отсутствии этого токсичного вещества.

В настоящее время мы исследуем биодegradацию при помощи AM1 и AM2 веществ, не содержащих фосфор – нефтей и нефтепродуктов, древесины и продуктов ее переработки. Также, планируем изучать переработку полимерных материалов данными штаммами.

## Литература

1. Castric P.A., Conn E.E. Formation of 3-Cyanoalanine by O-Acetylserine Sulfhydrylase // Journal Of Bacteriology.1971. Vol.108. No.1. P.132-136. DOI: 10.1128/jb.108.1.132-136.1971

2. Machingura M., Salomon E., Jez J.M., Ebbs S.D. The  $\beta$ -cyanoalanine synthase pathway: beyond cyanide detoxification // *Plant, Cell and Environment*. 2016. Vol. 39. No.10. P. 2329-2341. DOI: 10.1111/pce.12755
3. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Bedeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Akosah Y.A. Biological Degradation of Yellow (White) Phosphorus, a Compound of First Class Hazard // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol.66. No.8. - P. 1239-1244. DOI: 10.1134/S0036023621080155

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект 14-08-31091 мол\_а. И Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Проект № С1-34299.*

УДК 546.562+548.736.5

### **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОРМА ТРОЙНОГО ОКСИДА $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4, \text{SO}_4)_2$ : ВАРИАНТ СТРУКТУРЫ ГЛИКИНИТА $(\text{Cu}, \text{Zn})_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$**

**Николаевич Г.В.,<sup>1</sup> Чаркин Д.О.,<sup>1</sup> Борисов А.С.,<sup>2</sup> Сийдра О.И.<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 199991, Россия*

<sup>2</sup> *Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Ludewig-Meyn-Strasse, 10, 24118, Kiel, Germany*

<sup>3</sup> *Институт наук о Земле СПбГУ, Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия*

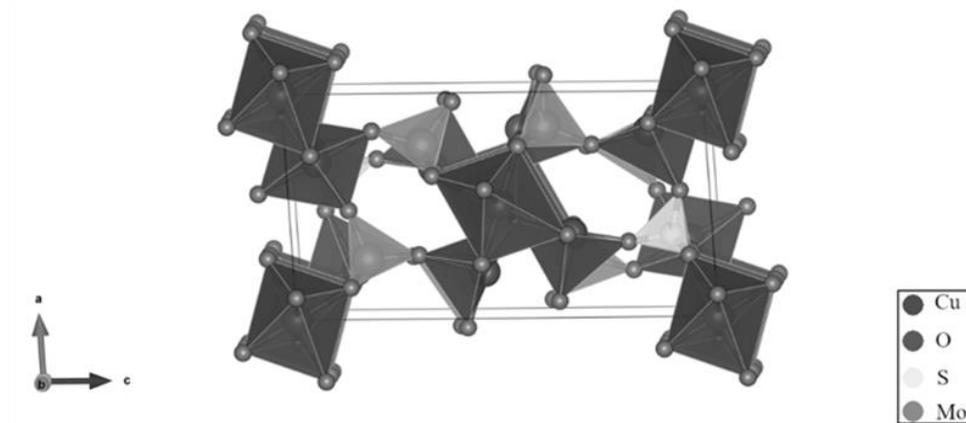
<sup>4</sup> *Кольский научный центр РАН, 184209, ул. Ферсмана, д. 14, Апатиты, Россия  
gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru*

**Аннотация.** Получены кристаллы нового оксосульфат-молибдата меди, являющегося аналогом минерала вергасоваит. Структура соединения представляет собой сверхструктуру по отношению к архитектуре гликинита  $\text{Zn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}(\text{SO}_4)_2$ . Имеются предположения о стабилизации медно-сульфатно-молибдатной системы в данном типе структуры.

**Ключевые слова:** минералы меди, вергасоваит, структура гликинита.

Экспериментальные минералы, содержащие медь, интересны не только как представители уникальных структурных типов [1], но и как прототипы материалов с необычными свойствами, особенно магнитными [2]. Однако, получение синтетических аналогов ряда природных минералов часто представляет собой нетривиальную экспериментальную проблему. Минерал вергасоваит,  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{SO}_4)_x$ , является структурным аналогом купромолибдита  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ . В то время как синтетический аналог последнего легко получить в чистом виде и его свойства хорошо изучены [3], получение синтетического аналога вергасоваита представляет собой проблему [4]. Монокристаллы были выращены при охлаждении сложного расплава, содержащего сульфаты щелочных металлов, в потоке влажного хлороводорода, имитирующего фумарольные газы. Попытки получения объемных образцов затруднены легкостью образования кристаллов синтетического долерофанита  $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$ .

При проведении высокотемпературных экспериментов в запаянных кварцевых ампулах нами было получено несколько кристаллов нового оксосульфат-молибдата меди состава, близкого к вергасоваиту, но содержащего несколько большее количество молибдена:  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{1.02}(\text{SO}_4)_{0.98}$ . Новое соединение кристаллизуется в моноклинной симметрии,  $P2_1/m$ ,  $a = 7.5208(4)\text{Å}$ ,  $b = 6.8602(3)\text{Å}$ ,  $c = 14.0019(7)\text{Å}$ ,  $\beta = 93.471(5)^\circ$ ,  $V = 721.09(6)\text{Å}^3$ . Структура (рис. 2) уточнена с двойникового кристалла до  $R_1 = 0.050$ ,  $wR_2 = 0.116$  и представляет собой сверхструктуру по отношению к архитектуре другого минерала со сходным составом – гликинита  $\text{Zn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}(\text{SO}_4)_2$  [5]. В позициях анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  наблюдается незначительный беспорядок: в первой находится  $\approx 7\%$  Mo, во второй –  $\approx 5\%$  S (Рис.).



Примечательно, что составы природных минералов купромолибдита и вергасоваита, формально относящихся к системе  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{SO}_4)_x$ , концентрируются в области  $x = 0$  и  $x \approx 1.1$ , что связано, по-видимому, со значительным различием в размере анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Состав полученного нами нового соединения  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_{1.02}(\text{SO}_4)_{0.98}$  оказывается вне этих диапазонов, а его структура отличается от обоих крайних членов. Мы предполагаем, что структура типа гликинита может соответствовать и стабилизированной сульфатным анионом гипотетической высокотемпературной фазе молибдата меди  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , который при атмосферном давлении кислорода разлагается с восстановлением  $\text{Cu}^{\text{II}}$  до  $\text{Cu}^{\text{I}}$  при  $855^\circ\text{C}$ .

## Литература:

1. Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Y. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal-chemical review // *Acta Cryst.* 2018. V. 74. P. 502–518.
2. Inosov D.S. Quantum magnetism in minerals // *Adv. Phys.* 2018. V. 67. P. 149–252.
3. Hase M., Kitazawa H., Ozawa K. et al. Enhancement of magnetic frustration caused by Zn doping in quasi-one-dimensional quantum antiferromagnet  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008. V. 77. № 034706.
4. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O. et al. Vergasovaite to cupromolybdate topotactic transformation with crystal shape preservation // *Am. Miner.* 2023 (accepted).
5. Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Nekrasova D.O. et al. Glikinite,  $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , a new anhydrous zinc oxysulfate mineral structurally based on  $\text{OZn}_4$  tetrahedra // *Min. Mag.* 2020. V. 84. P. 563–567.

УДК 546.05

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ХРОМ АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ГРАНАТА

Пятериков Е.А., Петьков В.И., Фукина Д.Г., Асабина Е.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского.*

*Нижний Новгород, Россия*

piaterikovegor@gmail.com

**Аннотация.** Методом совместного осаждения синтезированы  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $2.0 \leq x \leq 3.0$ ) структурного типа граната. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ . Полученные образцы не претерпевают изменений до  $1000^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** гранат, арсенат-фосфат, структура.

Природоподобные разноанионные (смешанные) соединения каркасного типа обладают улучшенными по сравнению с моноанионными соединениями физико-техническими и теплофизическими свойствами. Один из типов каркасов реализуется в структуре граната [1]. Соединения структурного типа граната различного состава востребованы в микроэлектронике, оптике, строительной и абразивной промышленности,

ювелирном деле, а также в области обращения с радиоактивными отходами [2, 3].

Наиболее распространенными в природе минералами являются силикаты и фосфаты. Однако небольшой размер тетраэдра  $\text{PO}_4$  не дает ортофосфатам зафиксировать структуру граната. С другой стороны, фосфаты каркасного строения характеризуются уникальным сочетанием свойств: высокой ионной проводимостью, химической и термической стойкостью, устойчивостью к тепловым ударам и малым тепловым расширением, каталитической активностью при получении важнейших продуктов органического синтеза [4, 5].

В связи с этим целью работы является синтез и исследование арсенат-фосфатов состава  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ .

Образцы составов  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0, 2.5$  и  $3.0$ ) синтезировали твердофазным методом из прекурсоров, полученных испарением растворителя и кристаллизацией солей, содержащих элементы, образующие целевой продукт. Образцы высушивали при  $90\text{--}130^\circ\text{C}$ , диспергировали, и подвергали поэтапной термообработке при  $400\text{--}900^\circ\text{C}$  до полного завершения синтеза.

Полученные арсенат-фосфаты структурного типа граната  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0, 2.5, 3.0$ ) были охарактеризованы с использованием методов РФА (Shimadzu LabX XRD-6000), электронной микроскопии и микрозондового анализа (JEOL JSM-7600F и OXFORD X-Max<sup>N</sup> 80 (Premium)), ИК-Фурье спектроскопии (Shimadzu FTIR-840), синхронного термического анализа ТГ-ДСК (Shimadzu DTG-60H).

Данные РФА (рис. 1) свидетельствуют, что в системе  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  образуется ограниченный твердый раствор ( $2.0 \leq x \leq 3.0$ ). ИК-спектры образцов твердого раствора соответствуют спектрам соединений со структурой граната.

Структура арсенат-фосфата  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ , так же, как и крайнего члена ряда –  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ , относится к структурному типу граната. Атомы Li, Cr, As (P), O занимают 24c, 16a, 24d, 96h позиции Вайкоффа пространственной группы  $Ia\bar{3}d$ .

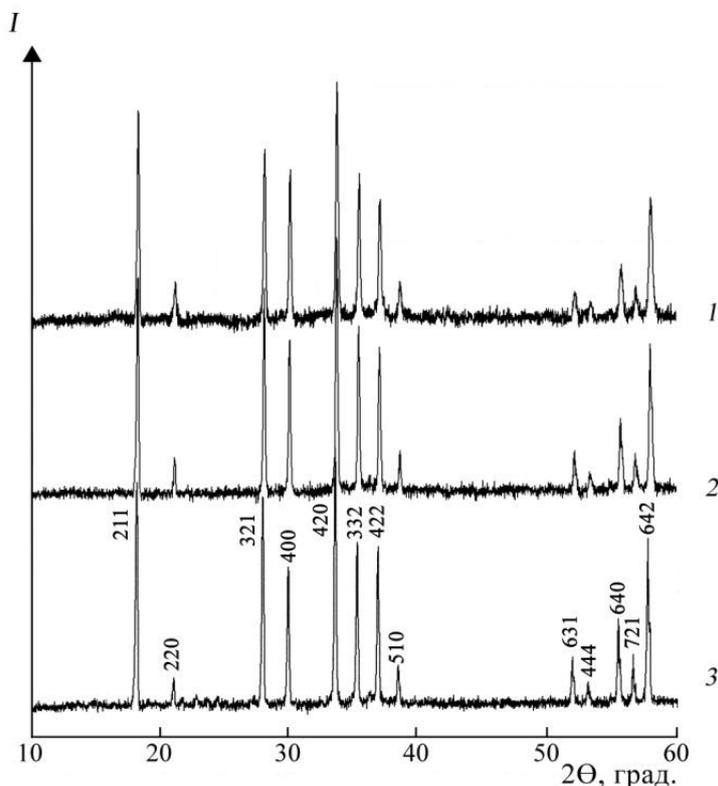


Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0$  (1),  $2.5$  (2) и  $3.0$  (3))

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$

Формула	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$
Сингония	Кубическая
Пространственная группа	$Ia\bar{3}d$ (№ 230)
Число формульных единиц, $Z$	8
$a$ , Å	11.9036(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1686.709(5)
Плотность, $d_{\text{cal}}$ , г/см <sup>3</sup>	3.91(1)
Интервал углов $2\theta$ , град	14.00-110.00
Число уточняемых параметров	29
$R_{\text{wp}}$ , %	3.14
$R_p$ , %	1.88

Методом синхронного ТГ–ДСК анализа были исследованы образцы состава  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0; 2.5; 3.0$ ). На кривых ДСК не проявилось никаких значительных эффектов в диапазоне 25–1000°C, что свидетельствует о стабильности структуры в исследуемом диапазоне.

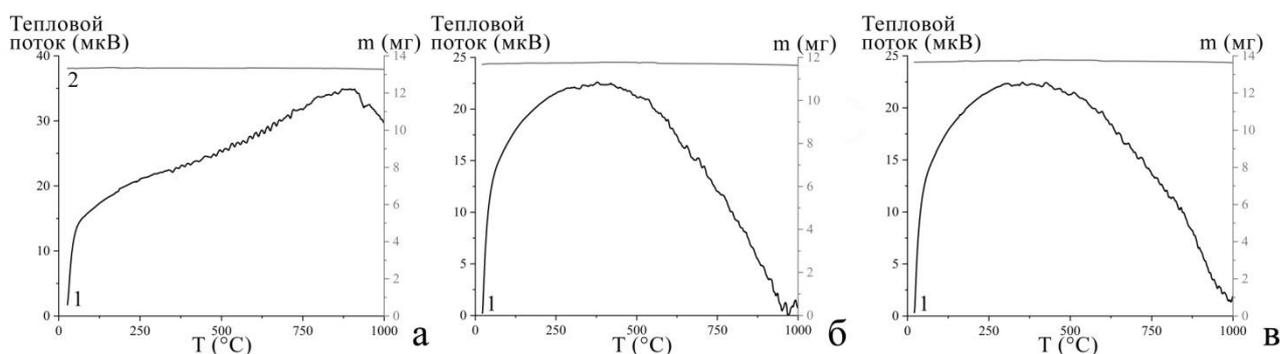


Рис. 2. Кривые ТГ(1)–ДСК(2) образцов  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0$  (а), 2.5 (б) и 3.0 (в))

### Литература:

1. Greew E.S., Locock A.J., Mills S.J. et al. Nomenclature of garnet supergroup // American Mineralogist. 2013. V. 98. P. 785–811.
2. Aziera J.F., Khairunisa M., Nabilah I.N. et al. Use of spent garnet in industry: A review // Materials Today: Proceedings. 2022. V. 48. P. 728–733.
3. Naga S.M., El-Mehalaway N., Awaad M. et al. Nuclear radiation attenuation and physicochemical features for yttrium aluminum garnet/ cerium zirconate composites // Materials Today Communications. 2023. V.34. P. 105033
4. Pet'kov V.I., Asabina A.A., Lukuttsov A.A. et al. Immobilization of cesium into mineral-like matrices of tridymite, kosnarite, and langbeinite structure // Radiochemistry. 2015. V. 57, № 6. P. 632.
5. Li H., Xu H.Z., Wang Y.Y. et al. Preparation and Properties of NZP Family Ceramics // Solid State Phenomena. 2018. V. 281. P. 450–455.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00044).*

УДК 548

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТОГО БОРАТА $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$

Сизов Г.С.<sup>1,2</sup>, Южно В.А.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
sizov-george@mail.ru

**Аннотация.** По данным порошковой терморентгенографии для слоистого бората ( $3\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ ) рассчитаны значения коэффициентов термического расширения, по которым построены фигуры тензоров. Проведено сопоставление проекций структуры соединения с сечением фигур поверхностей тензора.

**Ключевые слова:**  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ , термическое расширение, борат стронция.

Впервые борат  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$  ( $3\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ ) расшифрован и описан в работе [1]. Слоистый борат кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе  $P2_1/c$ ,  $a = 6.6479\text{\AA}$ ,  $b = 11.6182\text{\AA}$ ,  $c = 21.8990\text{\AA}$ ,  $\beta = 93.307^\circ$ ,  $Z = 9$ .

Образец стехиометрии  $3\text{SrO} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$  был получен методом кристаллизации из стекла.

Порошковый рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku Miniflex II:  $\text{CuK}\alpha$ , 30 кВ/15мА,  $\theta/2\theta$  геометрия на отражение, PSD детектор D/teX Ultra), позволил определить фазовый состав: образец содержал  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$  (программа PDXL2 с базой PDF-2-2020).

Термическое поведение бората  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$  изучено в интервале 30–860 °С на воздухе методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV:  $\text{CuK}\alpha$ , 40 кВ/30 мА,  $\theta/\theta$  геометрия на отражение, PSD детектор D/teX Ultra). Образец готовился осаждением из гексановой суспензии на платиновую подложку. Обработка терморентгенограмм, расчеты параметров элементарной ячейки и определение тензоров термического расширения проводились в программе Riet To Tensor [2].

По результатам терморентгенографии образец устойчив до 820 °С. При более высоких температурах соединение начинает разлагаться с образованием сначала фазы  $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ , выше 840 °С появляются пики фазы  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ .  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$  полностью распадается при 860 °С на две фазы:  $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$  и  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  (рис. 1). При различных температурах рассчитаны параметры элементарной ячейки  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$ . С использованием зависимостей параметров ячейки от температуры, аппроксимированных полиномами 2-го порядка, рассчитаны значения коэффициентов термического расширения (табл. 1). Значения компонентов тензора вдоль направления [100] с температурой увеличиваются и незначительно уменьшаются по направлениям [010] и [001], что приводит к уменьшению степени анизотропии термического расширения. По полученным данным построены сечения фигур поверхностей тензора в плоскостях (101) и (011) (рис. 2). При наложении их на проекции кристаллической структуры можно видеть, что под воздействием температуры структура расширяется максимально в направлении перпендикулярном слоям (рис. 2), что характерно для слоистых структур.

Табл. 1. Коэффициенты термического расширения ( $\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) для  $\text{Sr}_3\text{B}_{14}\text{O}_{24}$

$T \text{ }^\circ\text{C}$	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$\alpha_{11}$	1.4	2.6	3.8	5.0	6.2	7.4	8.6	9.8	11.0
$\alpha_{22}$	11.2	10.9	10.7	10.4	10.1	9.9	9.6	9.4	9.1
$\alpha_{33}$	14.2	14.1	13.9	13.8	13.6	13.5	13.3	13.2	13.1
$\alpha_\beta$	-0.9	-0.8	-0.8	-0.7	-0.7	-0.6	-0.6	-0.5	-0.5
$\alpha_\nu$	26.8	27.6	28.4	29.2	29.9	30.8	31.5	32.3	33.1

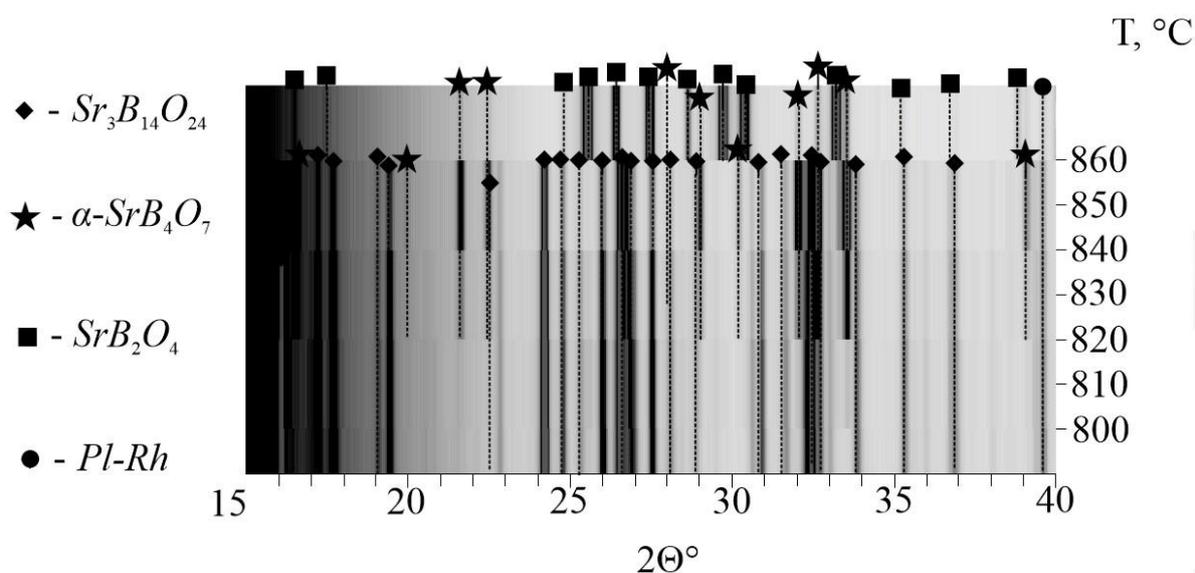


Рис. 1. Разложение  $Sr_3B_{14}O_{24}$

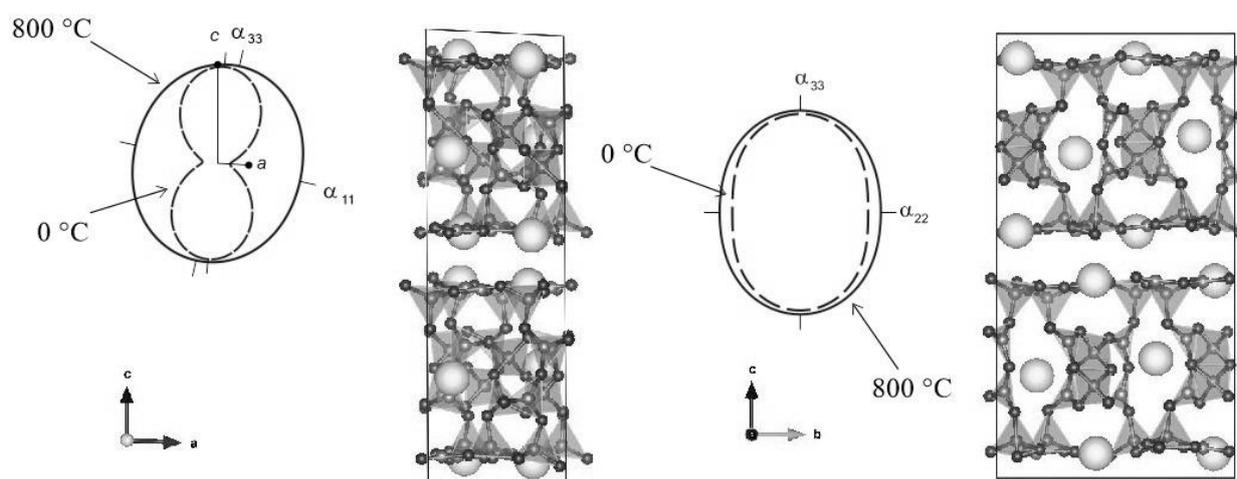


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры  $Sr_3B_{14}O_{24}$  в сопоставлении с сечениями фигур поверхностей тензора в плоскостях  $ac$ ,  $bc$  при 0 (штриховая линия) и 800 °C (сплошная линия)

**Литература:**

1. Wu C., Chen Z., Chen J., Yang Z.  $Sr_3B_{14}O_{24}$ : A New Borate with  $[B_{14}O_{30}]$  Fundamental Building Block and Unwonted 2D Double Layer. Dalton Transactions, 2021.
2. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018b. Т. 44. С. 33–40.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН) и при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекта РНФ № 22-13-00317). Рентгенодифракционные и терморентгенографические исследования проводились в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

УДК 548.3

## МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ , $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ И СТРУКТУРНО СХОДНЫХ МИНЕРАЛОВ (БУБНОВАИТА И ДОБРОВОЛЬСКИЙИТА) НАСЛЕДОВАННЫЕ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ

Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

shablinskii.andrey@mail.ru

**Аннотация.** Структуры  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  и родственных им минералов бубноваита и добровольскийита описаны как модульные. Микроблок  $[M(\text{TO}_4)_6]$ , рассматривался как структурная единица, унаследованная при охлаждении от высокотемпературной родительского модуля.

**Ключевые слова:** модульные кристаллические структуры, сульфаты, силикаты, фазовые переходы, термическое поведение

Идея образование кристаллов с помощью готовых строительных блоков на сегодняшний день является очень популярным направлением, так как впоследствии можно будет получать материалы с особыми физическими свойствами. Эта идея в настоящее время развивается с помощью модулярного дизайна кристаллов. Модули для модулярного дизайна некоторого структурного типа можно выбрать на основе анализа структуры данного и сходных структурных типов. Обычно выбор структурного модуля бывает затруднителен, если не известно каких-то модулярных серий для сходные соединений или минералов.

С помощью своего анализа смешанных каркасов, состоящих из октаэдров и тетраэдров, [1] вывели восемь типов основных микроблоков, которые полимеризуясь формируют слои и каркасы. В соответствии с [2], данные микроблоки, (в некотором смысле фундаментальные строительные единицы FVB) являются модулями или фрагментами некоторой родительской структуры.

Кристаллические структуры ряда  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  впервые рассматривались как модульные. Микроблок или модуль  $[M(\text{TO}_4)_6]$ , или структурная единица, состоящая из октаэдра, имеющего шесть общих углов с шестью соседними тетраэдрами, который впервые был идентифицирован в [1] рассматривался как унаследованный фрагмент кристаллических структур. из неупорядоченной родительской структуры. Описана взаимосвязь между «материнским» микроблоком и теми, которые образуются при охлаждении от высокой температуры. Здесь на основе этого соотношения были получены пятнадцать возможных типов модулей при сохранении тригональной симметрии микроблоков.

### Литература:

1. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556–567.
2. Krivovichev S.V. (2017). Mineralogical Crystallography // EMU Notes in Mineralogy. 2017.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00317).*

УДК 548

## РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ГАЛОТРИХИТА $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$ НА ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ КАМЧАТКИ, ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup>, Житова Е.С.<sup>2</sup>, Золотарев А.А.<sup>1</sup>, Купчиненко А.Н.<sup>2</sup>, Кривовичев С.В.<sup>3</sup>, Назарова М.А.<sup>2</sup>, Нуждаев А.А.<sup>2</sup>, Шиловских В.В.<sup>1</sup>, Жегунов П.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр, Кольский научный центр РАН, г. Апатиты  
rezeda\_marsovna@inbox.ru

**Аннотация.** Магнийсодержащий галотрихит широко распространен на термальных полях Камчатки. По результатам данной работы уточнена кристаллическая структура галотрихита, а также прослежена термическая эволюция галотрихита с образованием микасаита и миллосевичита.

**Ключевые слова:** галотрихит, гидратированные сульфосоли, вулканология, терморентгенография, кристаллическая структура

Галотрихит широко встречается среди солевых выцветов, образующихся в условиях низкотемпературных (до 100 °С) вулканических или палеовулканических процессов, и представляющих собой продукт изменения исходных минералов и пород под воздействием гидротермального пара и газа (Шевелева и др., 2023; Zhitova et al., 2022; Ulloa et al., 2018). Кроме того, галотрихит характерен для зон техногенного выщелачивания и окисления рудных месторождений (Zacek et al., 1995; Gongalsky and Krivolutskaya, 2019).

Термальные поля Камчатки представляют высокий интерес благодаря специфичным условиям минералообразования: прогрев грунта до температуры  $\leq 100$  °С при постоянном взаимодействии с атмосферными водами. Неотъемлемыми компонентами термальных полей являются прогретые грунты, бурлящие котлы и парогазовые струи. При этом именно через парогазовые струи происходит привнос ряда химических элементов на поверхность грунтов: циркулирующие в пределах термального поля воды (в основном кислые), приводят к растворению материнских пород и переносу химических элементов с последующим участием во вторичном минералообразовании (Шевелева и др., 2023). Материнские породы в данных условиях аргиллизируются, а их поверхность покрывается сверху соевыми корочками, представленными, в основном, гидратированными сульфатами различных одно-, двух- и трехвалентных катионов. При этом, большинство минералов солевых корочек являются водорастворимыми, благодаря чему на поверхности термальных полей постоянно происходит процесс растворения (из-за дождей) и кристаллизации данных минералов. В данной работе приводится описание галотрихита с термальных полей Камчатки: Камбально-Паужетско-Кошелевского района (Южно-Камбальное Центральное, Нижне- и Верхне-Кошелевские, Верхне-Паужетское), комплекса Большой Семячик (Северный Кратер Центрального Семячика), и вулкана Мутновский (Дачное и Донное) (Шевелева и др., 2023, Zhitova et al., 2023). Температура грунта в местах отбора проб составила 50-70 °С. Для исследования галотрихита использовались методы порошкового рентгенофазового анализа, монокристалльного рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и порошковой терморентгенографии. Кроме того, была рассчитана структурная сложность (Krivovichev et al., 2022) галотрихита и других гидратированных сульфатов с учетом и без учета локализации позиций атомов водорода для оценки вклада водородных связей в значение структурной сложности. Ранее кристаллическая структура галотрихита была описана по результатам метода порошкового рентгенодифракционного анализа (Lovas, 1986; Quartieri et al., 2000). Проведение более прецизионного монокристалльного рентгеноструктурного

анализа было затруднительно благодаря тонкоигольчатому габитусу кристаллов галотрихита.

Методом порошкового рентгенофазового анализа галотрихит был установлен в качестве наиболее распространенного минерала солевых выцветов на перечисленных выше опробованных термальных полях. В ассоциации с галотрихитом были идентифицированы алуноген, чермигит, минералы групп копиапита и вольтаита, алунита и/или ярозита, гипс, барит, роценит, мелантерит, гексагидрит. Среди минералов глинистой подложки (аргиллизированной поверхности) были установлены монтмориллонит, каолинит, кремнезем (в основном в виде кристобалита), а также включения пирита и марказита.

Химический состав изученных образцов соответствует галотрихиту  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ , при этом для всех образцов характерна примесь Mg, замещающего  $\text{Fe}^{2+}$ , а соотношение  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$  варьирует от 90:10 до 70:30 (кроме галотрихита из Северного Кратера Центрального Семячика, где  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$  достигает почти 50:50). Таким образом, изученные образцы являются членами серии твердых растворов галотрихит  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$  – пикерингит  $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, в некоторых образцах часть железа, предположительно, окислена до  $\text{Fe}^{3+}$  и замещает Al, образуя серии твердых растворов галотрихит  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$  – билинит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура была решена и уточнена для двух образцов галотрихита (из Верхне-Кошелевского термального поля и Северного Кратера Центрального Семячика) методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа до фактора сходимости  $R_1 = 0.054$  и  $0.067$  по 5673 и 3936 независимым рефлексам с  $I > 2\sigma I$ , соответственно (Zhitova et al., 2023). При этом уточнение структуры было проведено в пространственной группе  $P2_1/n$  (вместо ранее использованной  $P2_1/c$ ), из-за наименьшего угла  $\beta$  (95.5 против 100.3 °). Параметры элементарной ячейки следующие:  $a = 6.1947(2)/ 6.1963(5)$  Å,  $b = 24.2966(8)/ 24.2821(14)$  Å,  $c = 21.0593(8)/ 21.063(2)$  Å,  $\beta = 96.512(4)/ 96.563(9)$  °,  $V = 3149.2(2)/ 3148.3(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Кроме того, методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа было установлено содержание Mg в обоих образцах в соотношении  $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$  примерно 70:30, т.е. усредненная эмпирическая формула данных образцов может быть описана как  $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждает результаты электронной микроскопии.

Кристаллическую структуру галотрихита составляют изолированные тетраэдры  $\text{SO}_4$ , октаэдры  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ , молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и кластеры  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ , связанные друг с другом с помощью водородных связей. В кластерах  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$  катион  $\text{Fe}^{2+}$  окружен пятью молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и одним атомом кислорода, являющимся общим с тетраэдром  $\text{SO}_4$ ; молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  расположены также в вершинах двух независимых октаэдров  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ . Кроме того, 5 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  располагаются в пространстве между полиэдрами. Таким образом, по результатам структурного уточнения, общее количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллической структуре галотрихита составляет 22 на формульную единицу, что соответствует установленной ранее идеальной химической формуле минерала (Cody and Biggs, 1971).

Сравнение геометрических характеристик кристаллической структуры галотрихита, уточненной методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, с моделями, полученными ранее (Quartieri et al., 2000; Lovas, 1986), показывает различия в степени искажения полиэдров и по длинам связей M-O (M-металл). Вероятно, это связано со сложностью структурного уточнения и неточностью в локализации атомов кислорода по данным порошковой рентгеновской дифракции в более ранних исследованиях, при этом позиции металлов идентичны.

Галотрихит относится к минералам с очень высокой структурной сложностью. При этом, большой вклад вносят водородные связи, увеличивая структурную сложность более чем в два раза:  $I_{G,total(noH)} = 988$  бит на ячейку (без атомов водорода) до  $I_{G,total} = 2305$  бит на ячейку (со всеми атомами).

Методом порошковой терморентгенографии *in situ* было установлено, что галотрихит устойчив до температуры 70 °C, дальнейшее нагревание приводит к образованию рентгеноаморфной фазы в интервале температур 80-340 °C. При температуре ~360 °C

кристаллизуется миллозевичита  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , при дальнейшем нагревании интенсивность его рефлексов возрастает. Слабые рефлексы микасаита  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , изоструктурного миллозевичиту, появляются при температуре  $\sim 400$  °С, их интенсивность также увеличивается с ростом температуры. Методом Ритвельда установлено, что соотношение микасаита к миллозевичиту при температуре 500-540 °С количественно составляет  $\sim 40:60$  %. Далее рефлексы микасаита угасают, исчезая к 620 °С, а отражения миллозевичита наблюдаются до температуры  $\sim 660$  °С.

Таким образом, нами комплексно был изучен галотрихит с термальных полей Камчатки. Магнийсодержащий галотрихит может быть рассмотрен как характерный минерал для вулканических низкотемпературных обстановок, при этом не выявлено более тонких типоморфных особенностей и их связи с вариациями условий минералообразования на термальных полях. В данной работе впервые проведено уточнение кристаллической структуры галотрихита методом рентгеноструктурного анализа, а также впервые локализованы атомы водорода. При нагревании галотрихит преобразуется по следующей схеме: галотрихит  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$  (25-70 °С)  $\rightarrow$  рентгеноаморфная фаза (80-340 °С)  $\rightarrow$  миллозевичит  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (360-660 °С)  $\rightarrow$  микасаит  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (400-640 °С)  $\rightarrow$  рентгеноаморфная фаза (680-740 °С).

### Литература

1. Шевелева, Р.М.; Назарова, М.А.; Нуждаев, А.А.; Жегунов, П.С.; Житова, Е.С. (2023) Распространённость и химический состав галотрихита с геотермальных полей камчатки. Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле 58(2), 1-12.
2. Zhitova, E.S.; Khanin, D.A.; Nuzhdaev, A.A.; Nazarova, M.A.; Ismagilova, R.M.; Shilovskikh, V.V.; Kupchenko, A.N.; Kuznetsov, R.A.; Zhegunov, P.S. (2022) Efflorescent Sulphates with  $\text{M}^+$  and  $\text{M}^{2+}$  Cations from Fumarole and Active Geothermal Fields of Mutnovsky Volcano (Kamchatka, Russia). Minerals, 12, 600.
3. Ulloa et al., 2018 Ulloa, A.; Gázquez, F.; Sanz-Arranz, A.; Medina, J.; Rull, F.; Calaforra, J.M.; Guillermo, E.A.; Martínez, M.; Avaró, G.; De Moor J.M.; and De Waele. J. (2018) Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity. International Journal of Speleology, 47, 229-246.
4. Zacek, V., Oplustil, S., Mayova, A. & Meyer, F. R. (1995): Die Mineralien von Kladno in Mittelböhmen, Tschechische Republik. Mineralien-Welt 6(1), 13-30 (in German).
5. Gongalsky, B., & Krivolutskaya, N. (2019). The Cu-Ag-Fe Udokan Deposit. In World-Class Mineral Deposits of Northeastern Transbaikalia, Siberia, Russia (pp. 37-85). Springer, Cham. Zhitova et al., 2023.
6. Krivovichev, S. V.; Krivovichev, V. G.; Hazen, R. M.; Aksenov, S. M.; Avdontceva, M. S.; Banaru, A. M.; Gorelova, L. A.; Ismagilova, R. M.; Korniyakov, I. V.; Kuporev, I. V.; Morrison S. M., Panikorovskii T.L. and Starova G.L. Structural and Chemical Complexity of Minerals: an Update (2022) Mineralogical Magazine, 86 (2), 183–204.
7. Lovas G A (1986) Structural study of halotrichite from Reck (Mátra Mts., N-Hungary). Acta Geologica Hungarica, 29, 389-398.
8. Quartieri, S., Triscari, M., & Viani, A. (2000). Crystal structure of the hydrated sulphate pickeringite ( $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ) X-ray powder diffraction study. European Journal of Mineralogy, 12(6), 1131-1138.
9. Cody R.D., Biggs D.L. (1973) Halotrichite, szomolnokite, and rozenite from Dolliver State Park, Iowa. The Canadian Mineralogist 11, 958-970.

*Исследование профинансировано в рамках гранта Президента для молодых кандидатов наук МК-451.2022.1.5 с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель», а также оборудования Института Вулканологии и Сейсмологии.*

## ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

Шорец О.Ю.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия.  
olga\_frooze@rambler.ru

**Аннотация.** В данной работе методом терморентгенографии был исследован образец  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . Впервые получены данные о термическом расширении двух сульфатов  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  и  $Y_2(SO_4)_3$ .

**Ключевые слова:** сульфат иттрия, термическое расширение, фазовые переходы.

Материалы с практически нулевым термическим расширением применяются в различных оптических инструментах, в конструкциях космических аппаратов, современных технологиях, если температура изменяется даже в незначительном интервале. В последние годы одним из новых приложений для материалов с нулевым и отрицательным термическим расширением является создание на их основе фотолюминофоров без термического тушения, т. е. с нулевым термическим тушением [1] и с термическим анти-тушением – с увеличением интенсивности люминесценции иона-активатора [1-2].

Методом терморентгенографии был исследован реактив  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , при нагревании до 760°C. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK $\alpha$ , 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: 20–800 °С, шаг от 20 °С до 50 °С, средняя скорость нагревания 50 °/ч, 2 $\theta$ =5–80°. Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе RTT [3].

При нагревании  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  происходит постепенная дегидратация. И уже при температурах выше 300 °С мы наблюдаем безводный сульфат иттрия. Для водного и безводного сульфата параметры ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем ячейки  $V$  в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения  $Y_2(SO_4)_3$ .

Фаза	T, °C	$\alpha_a (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_b (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_c (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_V (\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$
$Y_2(SO_4)_3$	300	-8(1)	-9(2)	-18(1)	-35(1)
	450	-7(2)	-10(1)	-16(1)	-33(1)
	600	-6(1)	-11(3)	-15(3)	-32(3)
	760	-5(2)	-12(4)	-13(2)	-30(1)

Как видно из таблицы, сульфат иттрия проявляет отрицательное термическое расширение на всем интервале температур исследования, что подтверждает то, что на его основе могут быть разработаны красноизлучающие фотолюминофоры  $Y_2(SO_4)_3:Eu^{3+}$ , которые, как ожидается, будут фотолюминофорами нового поколения.

### Литература:

- Kim Y.H., Arunkumar P., Kim B.Y., et. al. A zero-thermal-quenching phosphor // Nat. Mater. 2017. V. 16. P. 543–550.
- Zhou L., Wang W., Xu D., et. al. Anti-thermal quenching of  $Eu^{3+}$  luminescence in negative thermal expansion  $Zr(WO_4)_2$  // Ceram. Internat. 2021. V. 47. P. 34820-34827.
- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгендифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 33–40.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317.).*

УДК 544

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $(Ca_{1-x}Sr_x)_4NdO(BO_3)_3$ : КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Юрьев А. А.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>, Юхно В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова 2, СПб, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, СПб, 199034 Россия  
artem.yurev@gmail.com

**Аннотация.** Синтезированы твёрдые растворы  $(Ca_{1-x}Sr_x)_4NdO(BO_3)_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ), уточнены структуры по монокристалльным рентгенодифракционным данным ( $x = 0.2; 0.5$ ). Изучена анизотропия термического расширения методом терморентгенографии, а также нелинейно-оптические свойства.

**Ключевые слова:** Бораты, ГВГ, термическое расширение, кристаллическая структура.

В настоящей работе твердые растворы  $(Ca_{1-x}Sr_x)_4NdO(BO_3)_3$  на основе бората были  $Ca_4NdO(BO_3)_3$  получены методом твердофазного синтеза, монокристаллические образцы – медленным охлаждением из расплава. Ранее, данные о параметрах элементарной ячейки  $Ca_4NdO(BO_3)_3$  были получены по порошковым данным рентгеновской и нейтронной дифракции [1].

Табл. 1. Параметры элементарной ячейки для  $(Ca_{1-x}Sr_x)_4NdO(BO_3)_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5$ ) при температуре 293 К

Химическая формула	$Ca_{3.2}Sr_{0.8}NdB_3O_{10}$	$Ca_2Sr_2NdB_3O_{10}$
Моноклинная сингония, пр. гр. $Cm$ , $Z = 2$		
$a, b, c$ (Å)	8.1882(2), 16.1822(4), 3.6238(1)	8.2832(3), 16.3631(6), 3.6797(2)
$\beta$ (°)	101.444 (2)	101.671 (4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	470.62 (2)	488.43 (4)

Структура соединений твердых растворов  $(Ca_{1-x}Sr_x)_4NdO(BO_3)_3$  представляет собой каркас из связанных между собой по вершинам и ребрам октаэдров  $M1O_6$ ,  $M2O_6$ ,  $M3O_6$ , пустоты между которыми заполнены треугольниками  $BO_3$ . Позиция  $M1$  преимущественно заполняется атомами  $Nd^{3+}$ . Позиции  $M2$  и  $M3$  заняты преимущественно щелочноземельными катионами  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ . Между позицией  $M1$  и позициями  $M2$  и  $M3$  происходят гетеровалентное перераспределение атомов  $Ca^{2+}$  и  $Nd^{3+}$ .

Максимальная ось термического расширения  $a_{33}$  близка к оси  $c$ , где параллельно располагаются цепочки катионов в катионном каркасе структуры.

Обнаружено, что при замещении кальция стронцием наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны, что так же согласуется с теорией о влиянии массы замещающих ионов на ширину запрещенной зоны. Для непрямозонных переходов наблюдается скачок в значении ширины запрещенной зоны при переходе от образца 0.3 к образцу 0.4.

### Литература:

1. Achim A., Gheorghe L., Voicu F., Stanciu F. Blue light production by type-I non-critical phase matching second-harmonic generation in  $La(Ca_{1-x}Sr_x)_4O(BO_3)_3$  single crystals // CrystEngComm. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 17, № 22. P. 4098–4101.

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-23-01133. Эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Оптические и лазерные методы исследования”.*

**ФИЗИКО-  
ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ  
И МАТЕРИАЛОВ**

УДК 547-32

## МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. РОЛЬ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ В ВАРИАЦИИ ВСЕХ УРОВНЕЙ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ

Кузьмичева Г.М.<sup>1</sup>, Акинъшин И.Д.<sup>1</sup>, Муштаков А.Г.<sup>2</sup>, Маркова Е.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт перспективных технологий и индустриального программирования

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы.

kuzmicheva@mirea.ru

**Аннотация.** Представлена роль эффектов параметров синтеза и кристаллической среды, кристаллохимического эффекта ионов  $M$  в формировании разных типов металлоорганических полимеров (MOF) с ионами бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты. Введено понятие «топологический структурный тип» для MOF.

**Ключевые слова:** MOF, MBTC, получение, состав, строение.

Металлоорганические полимеры - класс соединений, к которым неуклонно растет внимание исследователей из-за практически неограниченных возможностей структурного дизайна новых фаз, а значит и широкого спектра функциональных свойств. Строение металлоорганических полимеров (MOF, Metal-Organic Framework) может быть представлено двумя основными компонентами: металлическими оксидными кластерами (Secondary Building Units, SBU), в состав которых входят ионы переходных ( $M$ ) или редкоземельных ( $RE$ ) металлов с формальными зарядами ( $\Phi Z$ ) от 1+ до 4+, и ионами органических молекул-лигандов (линкеров), которые могут быть моно-, ди-, три- или четырехвалентными. Ионы металла связаны с ионами линкера координационными (донорно-акцепторными) связями с образованием каркаса («хозяин») и нековалентными взаимодействиями с атомами или молекулами как в каркасе структуры, так и в пустотах каркаса («гость»). Именно от состава и способа сочетания этих двух компонентов зависит общий состав MOF, локальное окружение ионов  $M$  и  $RE$ , кристаллическая структура и многочисленные эксплуатационные свойства, главные из которых хранение и транспортировка водорода. В результате вариативности состава, метода и условий получения MOF возможна реализация самых разнообразных структур.

Компонент с металлом играет важную роль в реализации строения и свойств MOF, особенно если это переходный металл, так как ионы  $M$  могут реализовать несколько  $\Phi Z$  в зависимости не только от условий получения MOF (восстановительная или окислительная среда) - эффект параметров синтеза, но и от состава и строения линкера, «подстраиваясь» под них (эффект кристаллической среды). Один и тот же линкер может участвовать в образовании MOF с разным строением в зависимости от свойств ионов  $M$  (электронное строение: размер, величина электроотрицательности, формальный заряд) - кристаллохимический эффект иона  $M$ . Цель данной работы – демонстрация реализации трех эффектов на примере MBTC с ионами бензол-1,3,5-трикарбоновой (тримезиновой) кислоты ( $C_6H_3(COOH)_3$ ,  $H^{1+}_3(BTC)^{3-}$  или  $H^{1+}_3(TMA)^{3-}$ ). Заметим, что обозначение «MBTC» означает лишь использование тримезиновой кислоты в процессе синтеза MOF, а не его тип.

Любые изменения в каркасе MOF и/или в пустотах каркаса соответственно  $[M^{m+}_x(BTC)^{3-}_2(X^{n+})$  или  $(Y^z)$ ,  $L]$  и  $L$ , где  $L=SOLV$ ,  $SOL$  - субстрат или сорбат ( $\{[M^{m+}_x(BTC)^{3-}_2(X^{n+})$  или  $(Y^z)$ ,  $L] \times L\}_n$ ), будут сказываться в большей (каркас) или меньшей (пустоты в каркасе) степени на параметры ячейки, которые служат индикаторами состава. Связь параметра ячейки MOF типа HKUST-1, или MOF199 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=16$ ) с размерами ионов  $M^{2+}$  ( $r(VI)$  – радиус  $M$  с координационным числом 6:  $KCM=6$ ) имеет монотонный вид для MBTC с  $M=Co$ ,  $Mn$ ,  $Ni$ ,  $Ru$ ,  $Cr$  с явными отклонениями для  $[Fe^{2.17+}_3(OH)^{1-}_{0.5}(BTC)^{3-}_2(H_2O)_{2.5}]$  [2] и  $[Mo^{2+}_3(BTC)^{3+}_2(DMF)_2]$  [3] (рис. 1а).

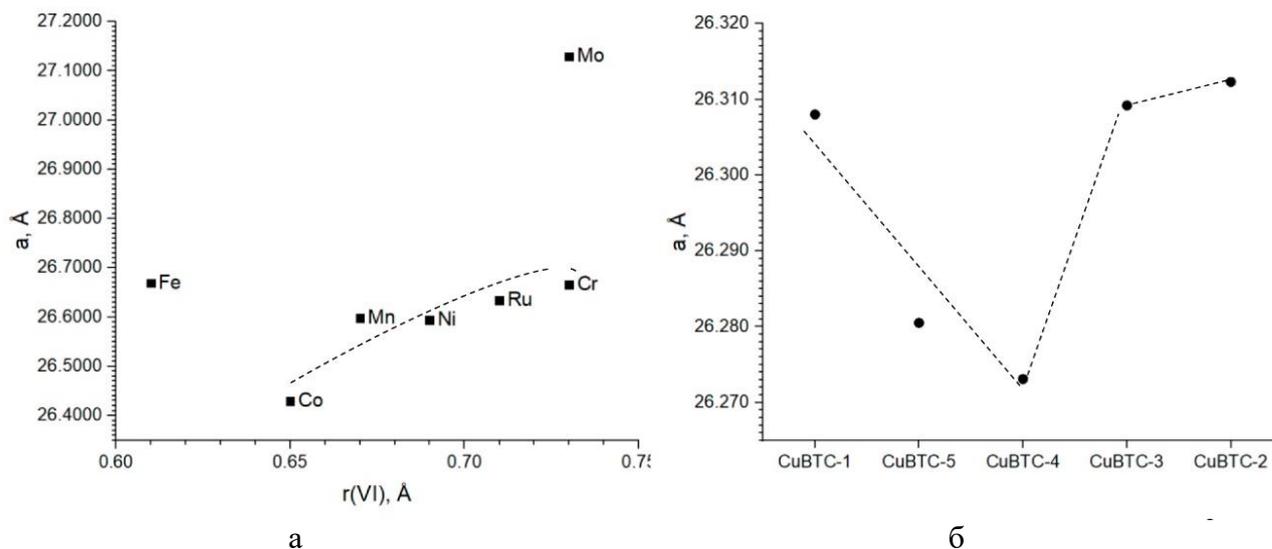
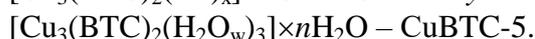
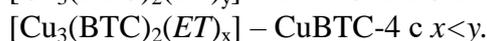
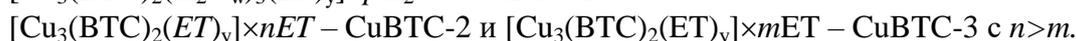


Рис. 1. Параметры ячейки MBTC типа MOF-199 с  $M=Fe, Co, Mn, Ni, Ru, Cr$  (а) и  $M=Cu^{2+}$  (б).

Существенно меньшие параметры ячейки найдены для фазы с  $M^{2+}=Cu$  ( $a \sim 26.27-26.31 \text{ \AA}$ ), в структуре которой ян-теллеровский ион  $Cu^{2+}$  расположен в квадрате ( $KЧCu=4O:[Cu_3(BTC)_2]$ ) или в тетрагональной пирамиде ( $KЧCu=4O+1O_w$ ;  $O_w$  от  $H_2O_w$ :  $[Cu_3(BTC)_2(H_2O_w)_3]$ ). Координационное окружение ионов  $Cu^{2+}$  в структуре MOF199 может быть различным в зависимости от состава каркаса:  $Cu^{2+}+4O^{2-}(1)$ ,  $Cu^{2+}+4O^{2-}(1)+1[O_w(H_2)]$ ,  $Cu^{2+}+4O^{2-}(1)+1[O_w(H_2) \cdots 2L^{\delta-}]$ ,  $Cu^{2+}+4O^{2-}(1)+1[O_w \cdots L^{\delta+}]$ ,  $Cu^{2+}+4O^{2-}(1)+1[\cdots 1L^{\delta-}]$ ,  $Cu^{2+}+2O^{2-}(1)+1[O_w(H_2)]+[2O^{2-}(1) \cdots 1L^{\delta+}]$  или их суперпозиция, что определяется методом (гидротермальный или сольвотермальный) и условиями получения (состав прекурсора, температура и длительность гидролиза, pH, вид растворителя и пр.) и влияет на параметры ячейки (рис. 1б). Основываясь на способе (условиях) синтеза, методах рентгенографии, ИК- спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии совместно с кристаллохимическими положениями предложены составы фазы ( $ET$  – растворитель этанол) (рис. 1б):



Разные составы в пределах одного типа MOF предполагают использование известных кристаллохимических понятий и явлений со словом «топологический». Топологический структурный тип – описание строения группы соединений разных композиций и разных кристаллических структур на основе одной модели, в которой атомы или группы атомов (структурные единицы) рассматриваются как «кристаллохимические точки». Отсюда меняются определения явлений «морфотропия», «изоморфизм», «полиморфизм», которые «не привязаны» к требованию сохранения количественного соотношения атомов (ионов) или структурных единиц, а полиморфные превращения обязаны в большинстве случаев не термодинамическим, а кинетическим процессам.

Фазы MBTC с  $M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$  (гидротермальный метод в автоклавах с  $MCl_2 \cdot 4H_2O + H_3BTC$  и добавлением  $H_2O + NaOH$ ) образуют топологический морфотропный ряд (1):  $Mn^{(3+,2+)}BTC(P\bar{3})$  (пр.гр.  $P\bar{3}$ ,  $Z=6$ ) -  $Fe^{3+}MIL-100$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=64$ ) -  $Co^{(3+,2+)}BTC(P\bar{3})$  (пр.гр.  $P\bar{3}$ ,  $Z=6$ ),  $Ni^{(3+,2+)}BTC(P\bar{3})$  (пр.гр.  $P\bar{3}$ ,  $Z=6$ ) -  $Cu^{2+}MOF-199$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=16$ ) -  $Zn^{2+}BTC(C2)$  (пр.гр.  $C2$ ,  $Z=4$ ). Дифракционная картина топологических изоструктурных фаз

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

$Mn^{(3+,2+)}$ BTC( $P\bar{3}$ ),  $Co^{(3+,2+)}$ BTC ( $P\bar{3}$ ),  $Ni^{(3+,2+)}$ BTC( $P\bar{3}$ ) отличается перераспределением интенсивностей ряда отражений из-за ян-теллеровского иона  $Mn^{3+}$ .

Фазы MBTC с  $M=Fe, Co, Ni$  (гидротермальный или модифицированный гидротермальный метод в открытом реакторе с  $M(NO_3)_2 \times 6H_2O + H_3BTC$  или  $Co^{2+}(NO_3)_2 \times 6H_2O + H_3BTC$  и добавлением  $H_2O + NaOH$ ) и фаза CuBTC (сольвотермальный метод с  $Cu(NO_3)_2 \times 6H_2O + H_3BTC$  и добавлением ДМФА +  $C_2H_5OH + H_2O$ ) формируют другой топологический морфотропный ряд (2):  $Fe^{3+}MIL-100$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=64$ ) -  $Co^{2+}BTC(C2)$  (пр.гр.  $C2$ ,  $Z=6$ ),  $Ni^{2+}BTC(C2)$  (пр.гр.  $C2$ ,  $Z=6$ ) -  $Cu^{2+}MOF199$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=16$ ). На дифрактограммах топологических изоструктурных фаз  $Co^{2+}BTC(C2)$  и  $Ni^{2+}BTC(C2)$  наблюдается перераспределение интенсивностей отражений из-за ян-теллеровского иона  $Co^{2+}$ .

Причина морфотропии - электронное строение ионов  $M$ , то есть наблюдается проявление *кристаллохимического эффекта иона M*; ФЗМ определен рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Во всех структурах КЧМ=6 за исключением КЧCu=4+1, что найдено методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS/XANES) (таблица)

Таблица. Результаты моделирования EXAFS для образцов MBTC (1)

	КЧ M		Межатомное расстояние, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	R <sub>f</sub> , %
		2.0	2.136		1.7
	раств.	1.2	2.950		
		2.4	1.959		
Fe	Fe-O	2.0			1.5
	Fe-O	1.1			
	Fe-O	3.0			
Co	C	1.5		0.0427	1.8
	C	2.1			
	C				
Ni	N				
	N				
	N				
Cu	C			4	0.5
	Cu-O <sub>w</sub>	1.3	2.162	0.0244	
Zn	Zn-O	2.1			3.0
	Zn-O <sub>w</sub>				

*Эффект кристаллической среды* на образование разных типов MOF самым непосредственным образом связан с составом и строением прекурсора. С кристаллохимической точки зрения, с ионом  $Cu^{2+}$  легко сформировать тип MOF199, так как строение  $[H^{1+}(BTC)^{3-}]$  и  $[Cu^{2+}_3(BTC)^{3-}_2]$  подобно, что подтверждается одинаковостью их дифрактограмм. Причем получение CuBTC типа MOF199 наиболее перспективно из ацетата меди, так как вторичные единицы в этих структурах одинаковы.

*Эффект параметров синтеза* проявляется в увеличении степени кристалличности уменьшением pH от 12 до 11 ( $Fe^{3+}MIL-100$ ) и изменением температуры и длительности гидролиза (MBTC с  $M=Co, Ni$ ), реализации окислительного процесса ( $Fe^{3+}MIL-100$ ), ролью прекурсора в формировании фаз с разными типами MOF.

### Литература:

1. Исаева В.И. Гибридные материалы на основе металл-органических каркасов (MOF) и исследование их каталитических и физико-химических свойств. Дисс. на соиск. уч. степ. доктора. хим. наук. М., 2016, 372с.

2. Horcajada P., Surblé S., Serre C., Hong Do-Young., Seo You-Kyong., Chang Jong-San., Grenèche Jean-Marc., Margiolakid Irene., Féreya Gérard. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. Chemical Communications, 2007, V.27, PP.2820-2822.
3. Kramer M., Schwarz U., Kaskel S. Synthesis and properties of the metal-organic framework  $\text{Mo}_3(\text{BTC})_2$  (TUDMOF-1) J. Mater. Chem. 2006, V.16.P.2245

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта на выполнение проекта  
Министерства науки и высшего образования РФ №0706-2020-0026*

УДК 546.273

### ДЕТЕКТОРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Базарова Ж.Г.<sup>1</sup>, Субанакон А.К.<sup>1,2</sup>, Базаров Б.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6,  
Улан-Удэ, 670047, Российская Федерация

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а,  
Улан-Удэ, 670000, Российская Федерация

[jbaz@binm.ru](mailto:jbaz@binm.ru)

**Аннотация.** Получены высокочувствительные термолуминофоры на основе  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$ , являющихся граничными составами твёрдого раствора  $\text{CaB}_{6-x}\text{O}_{10-\delta}$ ,  $x=0.1; 0.5; 1; 2$ . Рассмотрены подходы увеличения термолуминесценции боратов допированием оксидами щелочных и редкоземельных элементов.

**Ключевые слова:** термолуминофоры, бораты, твёрдофазный синтез.

В дозиметрии для контроля доз облучения используются датчики, действие которых основано на эффекте термостимулированной люминесценции (ТЛ) [1]. Несмотря на большое количество ТЛ- систем, основанных на фторидах ( $\text{LiF}$  и его производные) [2,3], пока не решены проблемы облучения кожного покрова слабопроникающими излучениями [4].

**Целью** данной работы явились синтез, исследование термолуминофоров на основе боратов щелочноземельных элементов, допированных оксидами щелочных элементов, таллия и редкоземельных элементов. Синтез термолуминофоров провели методом твёрдофазной реакции из стехиометрических количеств оксидов (х.ч.) в температурном интервале 750-850-900°C в течение 12 часов.

Фазовый состав образцов определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS ( $\text{CuK}\alpha$ - излучение), термолуминесцентный анализ проводили на установке, состоящей из нагревателя, терморегулятора, самописца и фотоэлектрического умножителя. Установка регистрирует световой сигнал термолуминофора в зависимости от температуры. Образцы облучали контрольным стронций-иттриевым ( $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ) бета источником. Экспозиция проводилась по 30 мин, что соответствует 7,5 мГр. Кривые термического высвечивания (КТВ) получены при линейной скорости нагревания 5°C /сек. Результаты измерений интенсивности термолуминесценции нормировались относительно синтеза эталонного образца ТЛД-580.

Исследованы интенсивности термического высвечивания (КТВ) образцов  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  и  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy},\text{Li}$ . Они отличаются по интенсивности и форме; например КТВ отличаются от КТВ образцов  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$ , а КТВ  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  – от КТВ TLD-580 и от DTG-4. Определены зависимости интенсивности термолуминесценции от содержания активатора (температура синтеза 850°C, время 24 часа) [5].

Также были проведены изовалентные замещения магния в  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  на двухвалентные металлы Ca, Cd, Sr, Ba [6]. При увеличении содержания двухвалентного металла А для  $\text{Mg}_{1-x}\text{A}_x\text{B}_4\text{O}_7:\text{Dy}$  (А=Cd, Sr, Ba) интенсивность термолуминесценции падает, а

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

в случае с Ca увеличивается (табл.). Интенсивность образцов  $Mg_{0.9}Ca_{0.1}B_4O_7:Dy$ ,  $Mg_{0.5}Ca_{0.5}B_4O_7:Dy$ ,  $CaB_4O_7:Dy$ ,  $Mg_{0.9}Cd_{0.1}B_4O_7:Dy$ ,  $Mg_{0.5}Cd_{0.5}B_4O_7:Dy$  выше уровня интенсивности эталонного образца термолюминесцентного материала ТЛД-580. Максимальная интенсивность термолюминесценции наблюдается при допировании натрием.

Таблица. Относительная интенсивность термолюминесценции образцов  $Mg_{1-x}A_xB_4O_7:Dy$  ( $A = Ca, Cd, Sr, Ba; x = 0,1, 0,5, 1$ ).

	x = 0,1	x = 0,5	x = 1
Ca $I_{отн}, \%$	$Mg_{0.9}Ca_{0.1}B_4O_7:Dy$ 132,3 <sup>a</sup>	$Mg_{0.5}Ca_{0.5}B_4O_7:Dy$ 148,7	$CaB_4O_7:Dy$ 166,3
Cd $I_{отн}, \%$	$Mg_{0.9}Cd_{0.1}B_4O_7:Dy$ 113	$Mg_{0.5}Cd_{0.5}B_4O_7:Dy$ 111,6	$CdB_4O_7:Dy$ 49,6
Sr $I_{отн}, \%$	$Mg_{0.9}Sr_{0.1}B_4O_7:Dy$ 37	$Mg_{0.5}Sr_{0.5}B_4O_7:Dy$ 10,8	$SrB_4O_7:Dy$ 0
Ba $I_{отн}, \%$	$Mg_{0.9}Ba_{0.1}B_4O_7:Dy$ 78	$Mg_{0.5}Ba_{0.5}B_4O_7:Dy$ 31,2	$BaB_4O_7:Dy$ 0

Примечание. Интенсивность термолюминесценции выражена в процентном соотношении к эталонному термолуминофору ТЛД-580 (100 %).

Нами рентгенофазовым анализом изучена область  $CaB_6O_{10} - CaB_4O_7$  системы  $CaO - B_2O_3$  и показано, что область  $CaO \cdot 3B_2O_3 - CaO \cdot 2B_2O_3$  представляет собой твёрдый раствор  $CaB_{6-x}O_{10}$ , ( $x=0, 1, 2$ ); что в области концентраций  $CaB_{6-x}O_{10 \pm \delta}$  ( $x=0,1,2$ ) образуется твёрдый раствор.

Исследованиями установлено, что на кривой термического высвечивания  $CaB_6O_{10}:Dy$  при  $T \sim 190^\circ C$  наблюдается одинарный термолюминесцентный пик с интенсивностью, превышающей интенсивность свечения эталона ТЛД-580 в 2 раза (рис.). Это свидетельствует о возможности использования  $CaB_6O_{10}:Dy$  в качестве основы термолюминесцентного датчика для дозиметрии ионизирующего излучения.

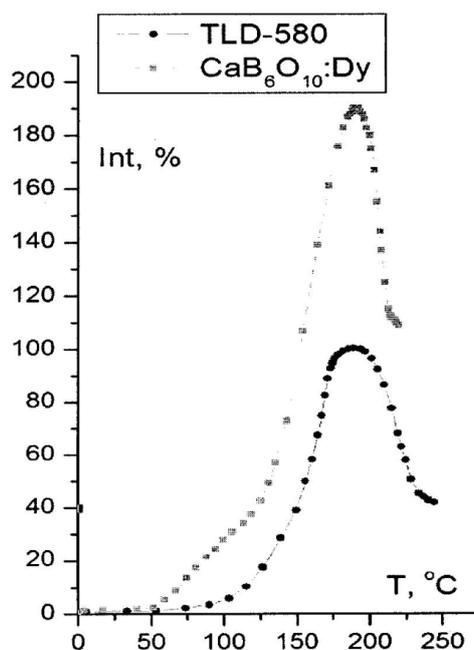


Рис. Кривые термического высвечивания эталонного образца (черные кружочки) и экспериментального образца  $CaB_6O_{10}:Dy$  (серые квадратики).

### Литература:

1. Ranogajec-Komor M. Thermoluminescence personal and medical dosimetry // Radiation Safety Problems in the Caspian Region.-2004. – P. 177-190.
2. Akselrod M.S., Kortov V.S., Kravetsky D.J. et al. Highly sensitive thermoluminescent anion-defective  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C single crystal detectors // Radiat Prof Dosim. – 1990. - № 32. – P. 15-20.
3. Гимадова Т.И., Шакс А.И. Индивидуальные дозиметры для измерения эквивалентных доз в коже пальцев рук, лица и хрусталике глаза при хроническом и аварийном облучении // АНРИ. – 2001. - № 3. – P. 21-27.
4. Bos A.J.J. High sensitivity thermoluminescence dosimetry // N. Inst. Meth. Phys. Res. B. – 2001. - № 184. – P. 3-8.
5. Субанакон А.К., Базаров Б.Г. Перевалов А.В., Базарова Ж.Г. Синтез термолуминофоров на основе MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy // Успехи современного естествознания. – 2016. - № 12, ч.2. – С. 36-41.
6. А.К. Субанакон, Б.Г. Базаров, А.П. Ринчинов. Термолуминофор на основе CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy // Вестник ВСГУТУ. – 2015. - № 2 (53). – С. 18-22.

*Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.*

УДК 538.931

### ДИНАМИКА ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТАХ ПО ДАННЫМ ЯМР И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Вальковский Г.А., Егоров А.В., Егорова М.И., Шеляпина М.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*marina.shelyapina@spbu.ru*

**Аннотация.** Представлены результаты <sup>1</sup>H ЯМР исследования подвижности воды в пилларированных цеолитах (мордените и ZSM-5). Проведено сравнение с различными микро- и мезопористыми цеолитами и силикагелями (ЯМР и молекулярная динамика).

**Ключевые слова:** пилларированные цеолиты, динамика молекул воды, ядерный магнитный резонанс, молекулярная динамика

Цеолиты, благодаря своей уникальной пористой структуре, которая включает упорядоченную систему каналов и полостей, широко используются как молекулярные сита, экранируя крупные молекулы и пропуская только молекулы с размером, равным или меньшим диаметру пор. Другим важным применением цеолитов является катализ. Они используются как в традиционной нефтехимической промышленности для очистки нефти, так и для улавливания и преобразования CO<sub>2</sub>, в топливных элементах, для преобразования биомассы, очистки воздуха и воды и т.д. [1]. Каталитические свойства цеолитов определяются наличием мостиковых гидроксильных групп (Si–OH–Al), которые действуют как кислотные центры Бренстеда, и кислотных центров Льюиса, которые связаны с каркасными или внекаркасным алюминием или гетероатомами.

Трехмерные цеолиты с упорядоченными порами и каналами являются микропористыми (размер пор менее 1 нм). Одними из ограничений их применения в катализе являются низкий массоперенос и недоступность к внутренней поверхности катализатора объемных молекул, а также затруднение выхода продуктов реакции. Для оптимизации массопереноса частиц и, таким образом, повышения эффективности катализатора в цеолитах может быть создана вторичная пористость [2]. Для оптимизации каталитических свойств иерархических цеолитов необходимо понимание взаимосвязи между структурой цеолита, динамикой гостевых молекул, их взаимодействия с поверхностью цеолита и других физико-химических свойств с активностью катализатора. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является уникальным методом исследования как локальной структуры твердых тел, включая иерархические цеолиты [3,4], так и динамики гостевых молекул в порах цеолитной матрицы и их взаимодействия с внутренней поверхностью [3].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования

методом протонного ЯМР подвижности молекул воды в пилларированных цеолитах со структурной морденита и ZSM-5. Для интерпретации экспериментальных данных использовались методы компьютерного моделирования: молекулярная динамика, позволяющая получать информацию о преимущественных конформациях молекул, распределении скоростей, времен корреляции различных типов движения, характере диффузии, и теория функционала плотности, дающая представление об энергии взаимодействия молекул с цеолитом, типе химической связи. Полученные данные об энергии активации различных типов движения воды в пилларированных цеолитах сравниваются с другими исследованиями реориентационной и трансляционной динамики воды в различных микро- и мезопористых цеолитах, мезопористых силикагелях.

Образцы пилларированных цеолитов были синтезированы используя процедуру, описанную в работе [3], которая включала несколько стадий: синтез слоистых цеолитов в присутствии органо-направляющих агентов (цетилтриметиламмония бромид, полиэтиленгликоль и дополнительно татрапропиламония бромид для ZSM-5), введение тетраэтоксисилана в межслоевое пространство, его гидролиз с формированием колонн из аморфного SiO<sub>2</sub>, разделяющих слои, и последующий отжиг для выведения органических молекул. Расстояние между цеолитными пластинами толщиной в одну элементарную ячейку вдоль направления [001] (около 1 нм) составляло 4,0 и 5,2 нм для пилларированного морденита и ZSM-5, соответственно [3].

Для исследования текстуры использовалась азотная порометрия (QuadraSorb SI). Площадь поверхности определялась по ВЕТ-методу, распределение пор по размерам с помощью нелокальной теории функционала плотности, площадь поверхности мезопор определялась с помощью *t*-метода. Было получено, что размер мезопор составляет 4,0 и 4,4 нм для пилларированного морденита и ZSM-5, соответственно, что коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа. Для морденита характерно более узкое распределение пор по размерам.

<sup>1</sup>H ЯМР исследования выполнялись на спектрометре Bruker Avance ПТМ 400. Вращение под магическим углом (ВМУ) осуществлялось с частотой 12 кГц. Скорость спин-решеточной релаксации измерялась с помощью метода инверсия-восстановление, для измерений во вращающейся системе координат использовался локирующий импульс с частотой 40 кГц. Спектры <sup>1</sup>H ВМУ ЯМР при комнатной температуре для обоих образцов представляют суперпозицию двух линий, расположенных на 5 м.д. и около 3 м.д. (приведено относительно тетраметилсилана). С понижением температуры спектры меняются: происходит перераспределение интенсивностей, смещение и общее уширение компонент, что говорит о замедлении молекулярного движения, при этом даже при 160 К присутствует узкая компонента, что свидетельствует о существовании фракции воды с высокой подвижностью.

Исследования температурной зависимости скорости протонной спин-решеточной релаксации подтверждают сложный характер динамики воды в порах пилларированных цеолитов и говорят о наличии трех различных процессов с разными значениями времен корреляции: замерзание (*A*), быстрое вращение молекул воды (*B*), трансляционное движение (*C*). Для определения параметров движения использовалась обменная модель. Предполагалось, что в исследуемом температурном диапазоне время корреляции удовлетворяет закону Аррениуса:  $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/k_B T)$ , где  $E_a$  – энергия активации,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Полученные параметры моделирования приведены в таблице 1.

Отметим, что для снижения числа независимых параметров модели энергия замерзания была дополнительно определена из модели Уо-Федина (по температуре сужения линии ЯМР около 180 К) и из измерения скорости протонной релаксации во вращающейся системе координат. Полученные значения энергии активации также приведены в Таблице 1. Дополнительно, время корреляции вращательного движения молекул воды, конформированной в цеолит, было оценено методом молекулярной динамики.

## ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

Моделирование проводилось с использованием пакета MDynaMix [5], для молекул воды использовалась модель TIP5P.

Таблица 1. Параметры движения молекул воды в пилларированных цеолитах, определенные из температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации  $R_1$ , релаксации во вращающейся системе координат  $R_{1\rho}$  и выражения Уо-Федина.

Параметры	морденит	ZSM-5
	Из $R_1$ эксперимента (обменная модель)	
$E_a^A$ (кДж/моль)	$29 \pm 1$	$30 \pm 1$
$\tau_0^A$ (с)	$1.5 \pm 0.5 \times 10^{-14}$	$3.0 \pm 0.5 \times 10^{-14}$
$E_a^B$ (кДж/моль)	$12 \pm 1$	$9.0 \pm 1$
$\tau_0^B$ (с)	$8.0 \pm 0.5 \times 10^{-16}$	$6.5 \pm 0.5 \times 10^{-16}$
$E_a^C$ (кДж/моль)	$23.6 \pm 0.5$	$26.0 \pm 0.5$
$\tau_0^C$ (с)	$10 \pm 1 \times 10^{-15}$	$4.5 \pm 0.5 \times 10^{-15}$
	Из $R_{1\rho}$ эксперимента	
$E_a$ (кДж/моль)	$28.9 \pm 0.2$	$30.7 \pm 0.5$
$\tau_0$ (с)	$1.5 \pm 0.1 \times 10^{-13}$	$8.1 \pm 0.1 \times 10^{-14}$
	Из выражения Уо-Федина	
$E_a$ (кДж/моль)	$28.1 \pm 0.4$	$28.1 \pm 0.4$

Интересно отметить, что для пилларированных цеолитов полученная энергия активации вращательного движения меньше, чем у объемной воды, и близка к значениям в микропористых цеолитах. Для трансляционного движения, энергия активации немного выше, чем для объемной воды, но заметно ниже, чем для воды в мезопористых силикагелях или цеолитах со сходным размером мезопор, но где вторичная пористость создавалась за счет травления, и являлась неупорядоченной. Это позволяет предположить, что в пилларированных цеолитах, как и в силикагелях, часть воды взаимодействует с силанольными группами на поверхности колонн, формирующих мезопоры, и для этой части фракции воды характерно быстрое вращательное, но медленное трансляционное движение, другая часть воды (25 и 15 % для пилларированного морденита и ZSM-5, соответственно), участвует в трансляционном движении сквозь упорядоченные микропоры цеолита. Это косвенно указывает на то, что на процесс диффузии в цеолитах с иерархической пористостью оказывает влияние не только наличие мезопор, но и взаимное структурирование мезо- и микропор, причем трансляционное движение молекул воды определяется главным образом цеолитными микропорами. Однако для проверки этого предположения необходимо провести измерения коэффициента диффузии как молекул воды, так и более объемных молекул, для которых движение через цеолитные микропоры затруднено.

### Литература:

1. Van Speybroeck V., Hemelsoet K., Joos L., et al., Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44, P. 7044-7111.
2. Roth W.J., Nachtigall P., Morris R.E., Čejka J., Two-dimensional zeolites: Current status and perspectives // Chem. Rev. 2014. V. 114, P. 4807-4837.
3. Shelyapina M., Yocupicio-Gaxiola R.I., Zhelezniak I.V., et al., Local Structures of two-dimensional zeolites—mordenite and ZSM-5—probed by multinuclear NMR // Molecules. 2020. V. 25, P. 4678-1-16.
4. Shelyapina M.G., Mazur A., Yocupicio-Gaxiola R.I., et al. Local structure of TiO<sub>2</sub>/2D mordenite mesoporous nanocomposites probed by NMR // Appl. Magn. Reson. 2022. V. 53, P. 1609-1620.
5. Lyubartsev A. P., Laaksonen A. MDynaMix - A scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures // Comp. Phys. Comm. 2000, V. 128, P. 565-589.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №23-23-00448)*

УДК 544.016.5; 544.77.023.5

### ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИД КАЛЬЦИЯ – ДИОКСИД КРЕМНИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Аввакумов Т.В.<sup>1</sup>, Вереницин А.И.<sup>1</sup>, Кириллова С.А.<sup>1,2</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова»,  
г. Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия  
timmi.avvakumov@mail.ru, refractory-sveta@mail.ru

**Аннотация.** Получены порошки на основе цирконата и силикатов кальция со сложной иерархически организованной пористой структурой методом глицин-нитратного синтеза. Материалы на основе исследуемой системы перспективны в качестве сорбентов, катализаторов и носителей катализатора, а также при создании функциональной керамики.

**Ключевые слова:** силикат кальция, цирконат кальция, глицин-нитратный синтез, иерархически организованная пористая структура.

Проблема получения и применения силикатов и гидросиликатов кальция становится все острее в связи с возрастанием масштабов использования природных и синтетических силикатных материалов в различных отраслях промышленности, техники и науки [1–3]. Синтетические силикаты кальция, в отличие от природных, более однородны по составу и строению, содержат меньше примесей, характеризуются мелкокристаллическим строением частиц, имеющих размер вплоть до нескольких нанометров.

Цирконат кальция обладает рядом уникальных физико-химических свойств [4]. Высокая температура плавления, химическая стабильность, относительно небольшая плотность и хорошие диэлектрические свойства  $\text{CaZrO}_3$  обеспечивают ему широкое применение в качестве электроизоляционных, термобарьерных материалов и сенсоров кислорода для высокотемпературных расплавов. Нанокристаллические порошки цирконата кальция являются основой для создания новых катализаторов. Кроме того, это соединение проявляет свойства ионных проводников (имеет комбинированную ионно-электронную проводимость  $p$ -типа) и может быть использовано в качестве твердых электролитов с протонной проводимостью в устройствах водородной энергетики. Цирконат кальция до  $1500^\circ\text{C}$  не взаимодействует с такими оксидами, как  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поэтому его включают в состав многих огнеупорных материалов. В ряде случаев им можно заменить стабилизированный диоксид циркония. Цирконат кальция, легированный катионами европия и магния или тербия и магния, проявляет интенсивную трехцветную люминесценцию.

Сочетание силикатов и цирконатов может обеспечить новые технологические и функциональные преимущества материалам на основе этих соединений. В связи с этим актуально получение новых данных о фазообразовании в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  в нанодисперсном состоянии, отработка технологии материалов с высокой удельной поверхностью, перспективных в качестве сорбентов, катализаторов и носителей катализатора, и создание функциональной керамики на основе исследуемой системы.

Одним из перспективных методов направленного синтеза наноструктурированных оксидных материалов является метод формирования наночастиц в волне горения и, в частности, глицин-нитратный синтез. Этот способ позволяет получать наноразмерные оксидные частицы как с аморфной, так и с кристаллической структурой. Высокая скорость протекания процесса, сопровождающегося выделением газообразных веществ, препятствует спеканию и перекристаллизации, и тем самым обеспечивает высокую дисперсность продукта.

Условия глицин-нитратного синтеза позволяют получить ультрадисперсные порошки цирконата кальция, однако необходимо отслеживать наличие оксида кальция, карбоната кальция, гидрокарбоната кальция в получаемых материалах [4]. Использование глицин-нитратного синтеза для получения силикатов кальция ограничено и затруднено введением и распределением кремнийсодержащей составляющей в реакционном пространстве, а также много вопросов возникает при создании изотермической зоны на начальном этапе синтеза. В этом случае совмещение условий глицин-нитратного синтеза и термической обработки на воздухе несмотря на усложнение процедуры синтеза позволяет обеспечить высокую дисперсность и однородность продукта [3].

В качестве исходных реактивов использовали цирконил азотнокислый 2-водный, нитрат кальция 4-водный, азросил (А-300), глицин. В работе варьировали следующие параметры: соотношение исходных реагентов, включая соотношение топливо : нитрат и условия термообработки (способ нагрева, температура).

Выполнен физико-химический анализ ультрадисперсных продуктов горения и образцов, полученных при последующей термической обработке. Элементный состав и морфологические особенности порошкообразных образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, оснащенный микронзондовой системой Oxford Instruments PentaFET X-Act, а также на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570, оснащенный системой микроанализа Bruker Quantax 200.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Corporation SmartLab 3, а также рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Н ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match (порошковая база данных ICDD PDF-2), комплекса программного обеспечения Rigaku SmartLab Studio II и базы данных кристаллических структур COD (Crystallography Open Database). На основании анализа данных об уширении рентгеновских дифракционных пиков был рассчитан средний размер кристаллитов.

Измерение удельной поверхности ультрадисперсных продуктов горения и образцов, полученных при последующей термической обработке, проводилось по 4-х точечному методу БЭТ на приборе СОРБИ-М.

В условиях глицин-нитратного синтеза получены ультрадисперсные порошки цирконата кальция. При отклонении от стехиометрии  $\text{CaZrO}_3$  в сторону большего содержания  $\text{CaO}$  в значимом количестве формируется  $\text{CaCO}_3$ . Размер кристаллитов, макро- и микроструктурные параметры продуктов горения определяются отношением «топливо/нитраты металлов». При  $\text{Gly} = 0.75, 1.0, 1.25$  выход целевого продукта максимальный.

Показана возможность использования глицин-нитратного синтеза, когда один из компонентов системы вводится на стадии горения не в форме нитрата или оксинитрата, а в виде ультрадисперсных оксидных частиц. Получены композиции  $\text{CaZrO}_3$  : нано- $\text{ZrO}_2$  в волне горения, где наночастицы диоксида циркония предварительно синтезированы в гидротермальных условиях.

Показано, что в системе  $\text{CaO-SiO}_2$  первоначально образуется соединение  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Формирование волластонита возможно только при соотношении компонентов  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$  по реакции  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 = 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ . В остальных случаях  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  является наиболее устойчивой химической формой. Не прореагировавший на стадиях горения и обжига  $\text{SiO}_2$  находится в рентгеноаморфном состоянии.

Обнаружено, что для образца состава на стехиометрию  $\text{CaSiO}_3$ , полученного методом глицин-нитратного синтеза при  $900^\circ\text{C}$  основная фаза – волластонит, однако отличить триклинную и моноклинную модификации методом рентгеновской дифракции крайне сложно. Для того, чтобы произошло самовоспламенение гелеобразной смеси важно

обеспечить необходимую температуру нагрева и создать изотермическую зону на начальном этапе синтеза в волне горения. Термическая обработка рентгеноаморфных продуктов горения не дает такого эффекта.

Экспериментально показано, что в системе  $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  возможно получение материалов методом горения. Порошки являются достаточно реакционноспособными, не требуется продолжительной изотермической выдержки при термической обработке.

Образцы цирконата кальция имеют более острые кромки, силикаты – более округлую форму. Все полученные методом горения порошковые материалы имеют сложную иерархически организованную структуру, отличающуюся масштабом и дисперсией пор в зависимости от условий синтеза.

Полученные материалы имеют хорошие перспективы использования в качестве носителей катализаторов и активных добавок к цементам для повышения прочностных свойств железобетонных изделий.

### Литература:

1. Волластонит / под ред. В.П. Петрова. М.: Наука, 1982. 112 с.
2. Brandt A.M. Cement-based composites: Materials, mechanical properties and performance, (2nd ed.) London: CRC Press, 2005. 544 p.
3. Вереницин А.И., Кириллова С.А., Альмяшев В.И. Влияние наноразмерной добавки на основе системы  $\text{CaO-SiO}_2$  на прочностные свойства портландцементного камня // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 7. С. 309-316.
4. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Ermakova L.V. / Synthesis of Submicron  $\text{CaZrO}_3$  in Combustion Reactions // Physics of Atomic Nuclei. 2015. V. 78, No. 12. P. 1382-1388.

*Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.*

*Авторы выражают благодарность куратору инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) к.т.н. Д.П. Даниловичу и сотрудникам лаборатории ННМ ФТИ им. А.Ф. Иоффе за помощь в организации и проведении физико-химического анализа.*

УДК 546.82, 54-31, 546.05

### ФОРМИРОВАНИЕ $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Ал Вало Вало, Альмяшева О.В.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5,  
Санкт-Петербург, 197376  
alwalowalo@gmail.com

**Аннотация.** Проведен анализ влияние метода получения исходной композиции  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  на процесс фазообразования и свойства материала в указанной системе. Показано, что использование метода осаждения с последующей термообработкой позволяет заметно понизить температуру начала формирования  $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

**Ключевые слова:** оксид хрома, оксид титана, E-фаза.

Оксид титана является распространенным материалом для многих солнечных устройств, однако он обладает большой шириной запрещенной зоны 3,2 эВ и поглощает только ультрафиолетовое излучение, поэтому исследователи ищут способы снижения ширины запрещенной зоны [1], например, путем легирования или смешивания с другими оксидами. Devi сообщил, что E-фаза ( $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) с шириной запрещенной зоны 2.65 эВ является перспективным электродным материалом для процессов преобразования солнечной энергии [2].

В связи с этим, целью данного исследования было изучение влияния метода синтеза

на процесс фазообразования в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и возможность формирования  $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Е-фазы).

Для обеспечения гомогенизации исходных компонентов были применены методы высокоэнергетического измельчения в присутствии изопропилового спирта (1000 об./мин.), Соосаждение гидроксидов титана и хрома из водных растворов соответствующих солей, а также метод растворного горения. Полученные смеси с соотношением компонентов  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2 = 1\text{:}1, 1\text{:}2$  и  $1\text{:}2,3$  были подвергнуты термической обработке в широком диапазоне температур ( $T=1000\text{-}1550^\circ\text{C}$ ) и продолжительности (1-24 часа). Полученные материалы были подвергнуты физико-химическому анализу.

Был проведен анализ последовательности фазовых трансформаций в исследуемых композициях в процессе термообработки.

Рентгеновские дифрактограммы для всех образцов при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$  практически идентичны и совпадают с эталоном для Е-фазы (JCPDS № 49-1584). Однако в дифракционных спектрах всех образцов присутствуют дополнительные пики, по-видимому, свидетельствующие о неоднородности системы.

Тем не менее, использование метода соосаждения с последующей термообработкой позволяет получить преимущественно Е-фазу  $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при более низкой температуре по сравнению с классическим твердофазным синтезом и твердофазным синтезом с применением дополнительного высокоэнергетического измельчения.

Анализ спектров отражения в видимом и ультрафиолетовом диапазонах для образцов показал существенное снижение существовавшего до термообработки пика отражения и его смещение к большим длинам волн.

### Литература:

1. Chromium Doped  $\text{TiO}_2$  Sputtered Thin Films : SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology / A. Hajjaji, M. Amlouk, M. Gaidi [et al.]. – Cham : Springer International Publishing, 2015.
2. Devi P. S. Preparation of Fine Particle  $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Powders by the Citrate Gel Process / P. S. Devi // Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – Vol. 110. – № 2. – P. 345-349.

УДК 546:54.057

### МИШЕНИ ( $\text{MgO}:\text{CoO}$ И $\text{ZnO}:\text{CoO}$ ), ПОЛУЧАЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ДЛЯ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А.

*Республика Беларусь, Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, 246746, г. Гомель, пр-т Октября, 48,  
boiko@gstu.by*

**Аннотация.** Изучено влияние технологических режимов синтеза порошков  $\text{MgO}:\text{CoO}$  и  $\text{ZnO}:\text{CoO}$  на структуру и валентное состояние ионов кобальта. Установлено, что размеры частиц  $\text{ZnO}:\text{CoO}$  находятся в пределах от 390 до 800 нм, а размеры частиц  $\text{MgO}:\text{CoO}$  – от 430 до 810 нм. Показано, что при формировании мишеней (методом прессования) из полученных порошков происходит трансформация валентности ионов кобальта с формированием  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . По результатам EDX-анализа установлено, что распределение ионов кобальта в матрице оксидов цинка и магния имеет интегрально-однородный характер, а концентрация кобальта соответствует расчетной.

**Ключевые слова:** оксиды, магний, цинк, кобальт, золь-гель метод, структура, EDX-анализ

Одним из основных требований получения методами напыления в вакууме покрытий с оптимальной однородностью является высокая степень гомогенности гранулометрического и химического состава исходной мишени. Как было показано в работе [1], покрытия оптического качества и однородной стехиометрии получают только в режиме сильного «отравления» материала мишени при малой скорости распыления (т.е. когда на поверхности

мишени находится тонкий слой диэлектрика). В нашем случае, используя для ее создания компоненты химической чистоты не ниже марки «осч», а также аэросил (в качестве матрицы-носителя веществ-допантов), становится возможным распределять легирующие добавки с однородностью на молекулярном уровне, сорбируя их на поверхность глобулы аэросила (пирогенного кремнезема) в виде тонкого слоя нанометровой толщины. .

Процессы формирования порошков в жидких средах имеют несколько основных направлений: синтез наночастиц методами осаждения; синтез в сверхкритических жидкостях; синтез при физическом воздействии на реакционную среду; образование частиц при распылении растворов в пламени (мокрое сжигание); криохимический метод синтеза; электрохимический метод получения наноматериалов; матричный (темплатный) синтез; биологические методы синтеза порошков; получение материалов при самоорганизации наночастиц.

Одним из основных требований получения методами напыления в вакууме покрытий с оптимальной однородностью является высокая степень гомогенности гранулометрического и химического состава исходной мишени. Используя для ее создания компоненты химической чистоты не ниже марки «осч», становится возможным распределять легирующие добавки с однородностью на молекулярном уровне, сорбируя их на поверхность глобулы ультрадисперсных порошков в виде тонкого слоя нанометровой толщины. На рисунке 1 представлены основные этапы формирования микропорошков состава  $MgO:CoO$  и  $ZnO:CoO$ .

Для получения порошков  $MgO:CoO$  и  $ZnO:CoO$ , применяли золь-гель метод. Для синтеза использовали следующие компоненты: Магний окись  $MgO$  (хч; гост 4526-75), цинк окись  $ZnO$  (хч; гост 10262-73) и кобальт хлористый 6- водный  $CoCl_2 \times 6H_2O$  (ч; гост 4525-77)

Этапы получения наночастиц металлов с применением золь-гель метода имели следующую последовательность (рисунок 1):

- Формирование золя на основе оксидов;
- Отдельное введение ионов кобальта в жидкий золь в виде водорастворимой соли заданной концентрации (в нашем случае использовался хлорид кобальта);
- Синтез геля на основе сформированной золь-гель коллоидной системы (чистого или содержащего кобальт) путём естественного гелирования в открытых пластиковых формах на воздухе;
- Сушка геля до состояния ксерогеля в вентилируемом термощкафу при  $T=80^{\circ}C$  (3-5 дней).

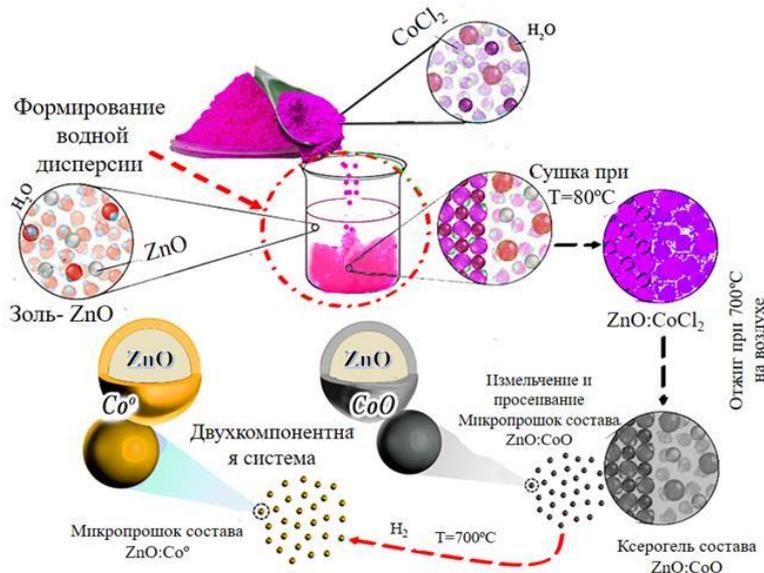


Рис.1. Технологическая схема получения микропорошков.

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Для получения таблетированных мишеней методом одноосного прессования смешивали микропорошок с раствором ПВС для получения шихты с влажностью ~ 10 %. Заготовки, полученные прессованием шихты, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 1 суток, а затем высушенные заготовки подвергали термообработке при температуре 700 °С в течение 3 часов на воздухе.

Методом EDX (EDS) был проведен элементный анализ - состав определялся с помощью энергодисперсионного микроанализатора Quantex 200 (беззотный микроанализатор с XFlash Detector 5030) с разрешением 125 эВ (производства фирмы Bruker, Германия). Исследования проводились сотрудниками НТЦ «Белмикросистемы» филиала «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

На рисунке 2 приведены результаты EDX-анализа порошка ZnO:CoO и MgO:CoO соответственно. Видно, что распределение ионов кобальта в матрице интегрально однородно, а расчетная вводимая концентрация соответствует концентрации полученной в порошке.

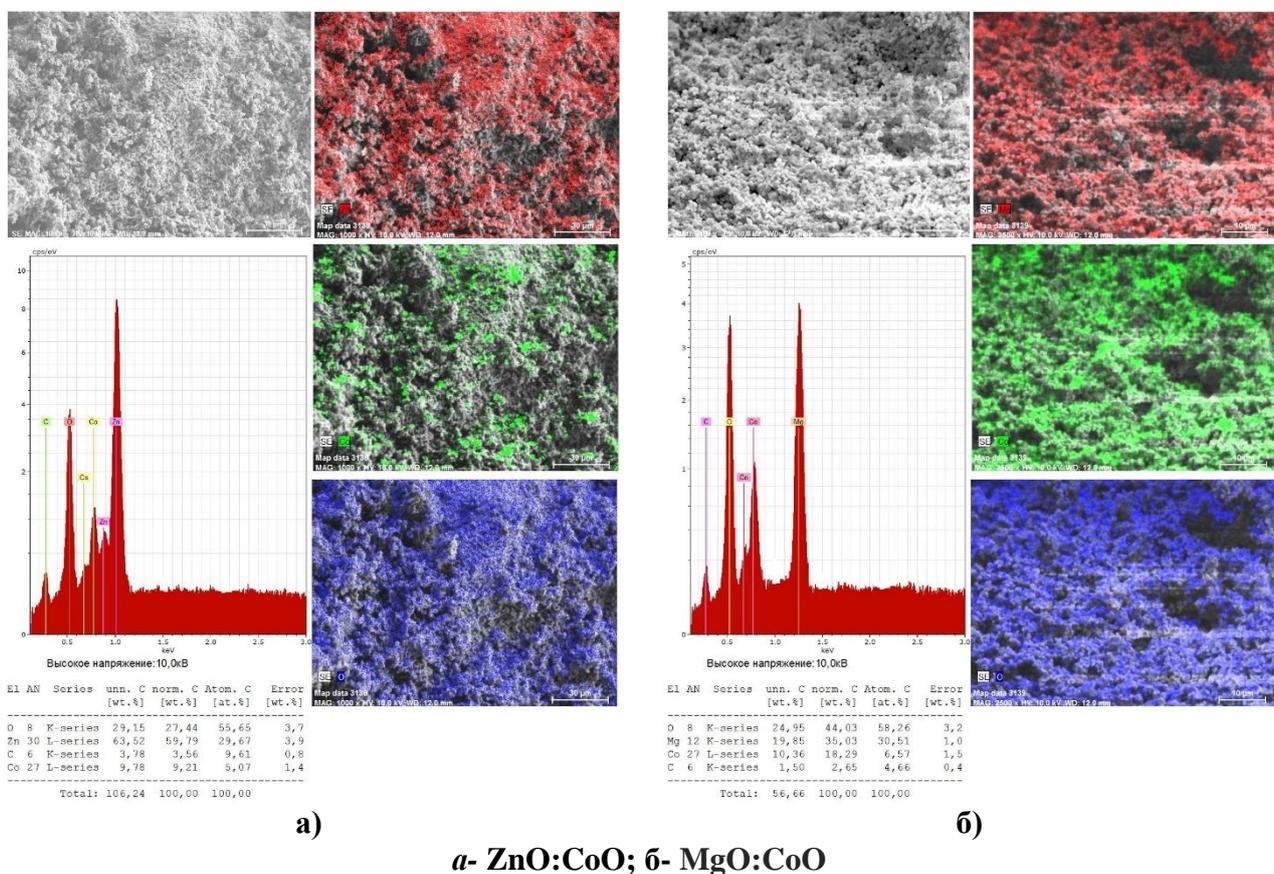


Рис. 2. EDX-анализ порошка состава, после термообработки на воздухе при 700 °С

### Литература:

1. Вольпян, О. Д. Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты / О.Д. Вольпян, А.И. Кузьмичев // Прикладная физика. – 2008. - № 3. – С. 34-51.

УДК 544.7:666.189.24:666.11.01

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Пшенко О.А., Гирсова М.А., Головина Г.Ф.,  
Конон М.Ю., Куриленко Л.Н., Костырева Т.Г., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А.

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

antr2@yandex.ru

**Аннотация.** Проведено комплексное исследование свойств (спектрально-оптических, электрических, магнитных, люминесцентных) новых композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих микрокристаллические фазы оксидов железа и марганца.

**Ключевые слова:** пористое стекло, композиты, магнетит, оксиды марганца.

Создание новых неорганических композиционных стекломатериалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами благодаря элементам наноструктурирования наряду с термической стабильностью и механической прочностью, является важной практически значимой задачей, решение которой направлено на минимизацию функциональных элементов аппаратной базы и оптимизацию современных технологий фотоники и микроэлектроники.

Перспективным способом изготовления наноструктурированных композиционных материалов является внедрение соответствующего допанта, свойствами которого определяются свойства композита, в пористые матрицы, например, высококремнеземные пористые стекла (ПС), которые получают в результате сквозного химического травления двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол, в том числе, легированных оксидами переходных металлов (ПМ) [1]. Помимо большой практической значимости такие работы имеют фундаментальный научный характер, заключающийся в развитии существующих представлений о явлении метастабильного фазового разделения (ликвации) в многокомпонентных оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных системах, о физико-химических процессах взаимодействия в неорганических системах «стекло – раствор»; в установлении влияния размерного эффекта и топологии пористых стекломатриц на макроскопические свойства композитов на их основе. Следует отметить, что среди оксидных стёкол боросиликатные стёкла обладают преимуществами стабильности силикатного стекла и более высокой растворимости ионов ПМ, характерной для боратного стекла. При этом не наблюдается сильного концентрационного тушения, что делает их хорошими кандидатами в качестве матриц-носителей для ионов ПМ. Использование такого подхода позволило авторам доклада создать на основе НБС ПС-матриц новые композиционные материалы, обладающие уникальными спектрально-оптическими, сегнетоэлектрическими, люминесцентными, фотокаталитическими свойствами путем внедрения в поровое пространство матриц отдельных допантов из водно-солевых растворов.

Особое место занимает использование ПС-матриц, легированных магнетитом [2], что обеспечило получение нанокомпозитов, обладающих магнитоэлектрическими [3] и бимагнитными [4] свойствами благодаря формированию в них соответствующих допантов.

Представляемая работа является продолжением реализации указанного подхода и посвящена исследованию полифункциональных (магнитных, электрических, спектрально-оптических, люминесцентных) свойств композитов на основе ПС-матриц, которые обусловлены присутствием в них оксидов переходных металлов. Объектами исследования являлись композиционные стекломатериалы (КСМ) с двумя магнитными подсистемами (магнетит  $Fe_3O_4$  и оксиды марганца  $Mn_xO_y$  ( $x = 1, 2, 3$ ;  $y = 1, 2, 3, 4$ ), образованными в мезопористых ПС-матрицах, соответственно в ходе синтеза базового стекла оксидной

стеклообразующей системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом варки из шихты при  $\sim 1500$  °С и в результате последующего термолиза  $\text{MnC}_2\text{O}_4$ , сформированного при пропитке ПС-матриц в водных растворах  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [4].

Актуальность работы обусловлена растущим интересом к многофазным структурам, к которым можно отнести материалы с двумя магнитными подсистемами, практическая значимость которых связана, в частности, с широким развитием технологий, в которых используются магнитные носители, например, в качестве функциональных элементов энергонезависимой резистивной памяти или нанореакторов селективного катализа (см. обзор в [4]). В то же время, для материалов, содержащих оксиды переходных металлов (например, оксиды марганца), благодаря широкому диапазону валентного состояния катиона ПМ характерен широкий набор функциональных свойств. Особый интерес вызывают люминесцентные свойства КСМ, который обусловлен перспективностью применения марганец–содержащих материалов в опто-электронных системах и устройствах, например, для разработки светодиодов, систем хранения информации и безопасности, а также опто-электронных переключателей. Таким образом, работа направлена на создание нового наноструктурированного композиционного стекломатериала с полифункциональными свойствами.

Образцы КСМ в форме плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1.5 мм были исследованы взаимодополняющими методами: химический анализ (пламенная фотометрия и «мокрая химия»), элементный анализ (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)), определение валентно-координационного состояния ионов ПМ - железа и марганца (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)), идентификация структурных элементов (оптическая спектроскопия, включая ИК область спектра), рентгенофазовый анализ (РФА), электрические свойства (температурные зависимости удельного сопротивления и электропроводности при нагревании и охлаждении в интервале температур от комнатной до 400 °С), характеристики магнитного состояния (остаточная намагниченность, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила в зависимости от приложенного магнитного поля до 18 кЭ при разных температурах (78, 130, 293, 340 К)), люминесцентные свойства (спектры люминесценции при комнатной температуре в интервале длин волн возбуждения и эмиссии 200 – 900 нм). В ходе исследования использовалось современное измерительное оборудование. Результаты спектральных исследований анализировали с учетом литературных данных. В ряде случаев характеристики КСМ сопоставляли с данными для базового двухфазного стекла и ПС-матриц.

Наличие в синтезированных образцах КСМ микрокристаллических фаз магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и оксидов марганца в разной степени окисления ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) установлено в результате рентгенофазового анализа, что согласуется с данными их исследования методом РФЭС и ИК-спектроскопии. На фотоэлектронных спектрах отмечены пики, характерные для  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  и  $\text{Fe } 2p_{1/2}$  (энергия связи  $\sim 711$  эВ и  $\sim 723$  эВ соответственно),  $\text{Mn } 2p_{3/2}$  и  $\text{Mn } 2p_{1/2}$  ( $\sim 639$  эВ и  $\sim 653$  эВ соответственно),  $\text{Mn } 3p$  и  $\text{Mn } 3s$  ( $\sim 47$  эВ и  $\sim 85.5$  эВ соответственно). На ИК спектрах, помимо полос, характерных для гидроксил-ионов, и колебаний боро-кислородных и кремниево-кислородных связей в структурных группах  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{BO}_3]$ , присущих силикатной ПС-матрице, наблюдаются полосы, которые можно отнести к колебаниям связей Fe-O в структурных группах  $[\text{FeO}_4]$  и  $[\text{FeO}_6]$  (при  $\sim 611$  нм и при  $\sim 570$  нм и 412 нм соответственно), а также отдельные полосы (при  $\sim 430$  нм,  $\sim 460$  нм, 548-553 нм), связанные с колебаниями связей Mn-O.

При изучении электрических свойств ПС-матриц и КСМ на их основе в сопоставлении с ранее полученными данными для базового двухфазного железосодержащего НБС стекла, обладающего ионной проводимостью, установлено различие характера температурных зависимостей электропроводности изученных образцов. ПС-матрицы обладают низкой электропроводностью, причем их сопротивление практически не изменяется во всем диапазоне температур измерения, в отличие от базового двухфазного стекла, носителями заряда в котором являются ионы  $\text{Na}^+$  в обогащенной щелочными

боратами легкоплавкой химически нестойкой фазе. Извлечение натрия из ликвационных каналов в ходе выщелачивания стекла и получения ПС приводит к потере этого проводящего агента. На температурных зависимостях электрического сопротивления КСМ наблюдается гистерезис между кривыми нагревания и охлаждения, обусловленный влиянием внедренного допанта (оксидов марганца), и наличие экстремумов, которые могут свидетельствовать о фазовых переходах в допанте.

В ходе магнитных измерений образцов КСМ (в сопоставлении с ПС-матрицами) при комнатной температуре обнаружено изменение характеристик магнитного состояния (увеличение коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения) КСМ по сравнению с характеристиками ПС-матриц [4]. Исследование магнитного состояния КСМ при более высокой и при более низких температурах показало, что во всех случаях синтезированный материал является ферримагнитным, но, в сравнении с исходной магнетит-содержащей ПС-матрицей, более магнитомягким. Отмечено, что магнитный отклик (остаточная намагниченность и намагниченность насыщения) увеличивается при снижении напряженности приложенного поля, при котором достигается насыщение. Таким образом, обнаружено влияние двух магнитных подструктур - ферримагнитной (магнетит) и парамагнитной (оксиды марганца) на результирующие магнитные свойства КСМ.

Результаты изучения спектрально-люминесцентных свойств КСМ подтвердили их способность к эмиссии в широком спектральном диапазоне от фиолетово-синей до ближней ИК области при различных длинах волн возбуждения в зависимости от условий их синтеза. Например, при возбуждении излучением с длинами волн 365, 380, 413 и 514 нм была обнаружена люминесценция соответственно при 400-450 нм и 885 нм; при 420 нм, 430 нм, 558 нм и 569 нм; при 575 нм и 617 нм; при 770 нм.

Таким образом, в ходе проведенного комплексного исследования КСМ на основе магнетит-содержащих ПС-матриц, допированных оксидами марганца, установлен полифункциональный характер свойств синтезированных стекломатериалов.

### Литература:

1. Т.В. Антропова. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. - СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. – 340 с. ISBN: 978-5-4391-0197-9. - С.117-137.
2. Патент RU 2540754 "Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами" / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опублик. 10.02.2015, Бюл. № 4.
3. Патент RU 2594183 «Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла» / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опублик. 10.08.2016. Бюл. № 22.
4. O. A. Pshenko, T. V. Antropova, L. N. Kurylenko, I. G. Polyakova, I. N. Anfimova. Synthesis and Investigation of New Vitreous Materials with Two Magnetic Subsystems ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ) // Glass Physics and Chemistry. 2023. Vol. 49. No. 3. P. 256–263.

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

*Исследования КСМ методом ЭДС выполнены А. В. Антоновым в ФГУП ВСЕГЕИ; методом РФЭС - при использовании оборудования Ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

УДК 544.174.2

## СПЕКТРЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РАСПЛАВОВ $X \text{Na}_2\text{O}-(100-X) \text{B}_2\text{O}_3$

Арсланов К.П., Хохряков А.А., Пайвин А.С.

*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

arslanov.kirill@mail.ru

**Аннотация.** Измерены спектры переноса заряда натриевооборотных расплавов. Показано, что полосы переноса заряда характеризуют тип надструктурных единиц расплава. Обнаружена структурная микроупорядоченность и образование двух типов позиций ионов натрия.

**Ключевые слова:** спектры переноса заряда, натриевооборотные расплавы, полосы поглощения, надструктурные единицы расплава, структурное микроупорядочение

Заметные успехи в изучении микроструктуры щелочнооборотных расплавов были достигнуты с развитием спектральных методов исследования, таких как ИК и КР спектроскопия [1]. С целью оценки роли стеклообразователей и модификатора в формировании надструктурных единиц расплава был применён метод отражательно-абсорбционной спектроскопии. Типичная спектрограмма приведена на рисунке 1.

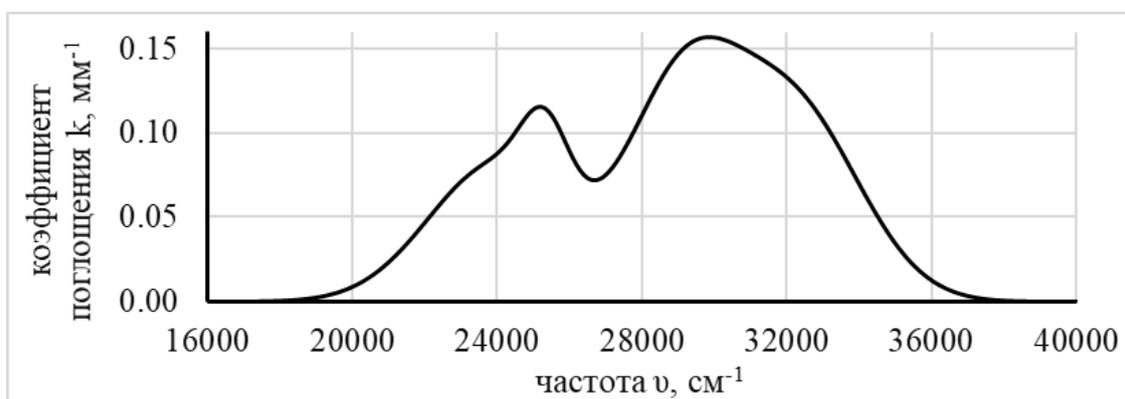


Рис. 1. Спектр переноса заряда при 19%  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  при температуре 950 °C

Необходимо отметить, что спектральные характеристики трехкоординированного бора располагаются выше 43000  $\text{cm}^{-1}$  и недоступны для нашего аналитического комплекса. Таким образом, найденные две полосы поглощения на спектрограмме были отнесены к надструктурным единицам расплава, в состав входят полиэдры  $\text{BO}_4$ . Эти полосы были отнесены к спектрам переноса заряда занятых несвязывающих  $\pi$  орбиталей мостиковых кислорода на свободную орбиталь ионов натрия [2]. Так как донорная способность кислорода наибольшая у надструктурных единиц, имеющих в своём составе объединённые полиэдры  $\text{BO}_4$ , то перенос заряда с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на вакантную орбиталь ионов натрия будет связан со следующими полярными группами: цепочки из  $\text{BO}_4$ , ди-триборатные и диборатные группы. Такие группы формируются в натриевооборотных расплавах с последовательным увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$ . Положение максимумов полос поглощения в зависимости от состава расплава представлено на рисунке 2. Видно отсутствие изменений положения низкочастотной полосы поглощения. Это указывает на структурное микроупорядочение в расплавах. Такая упорядоченность сохраняется для областей, где формируются надструктурные единицы, в состав которых входит не менее двух полиэдров  $\text{BO}_4$ .

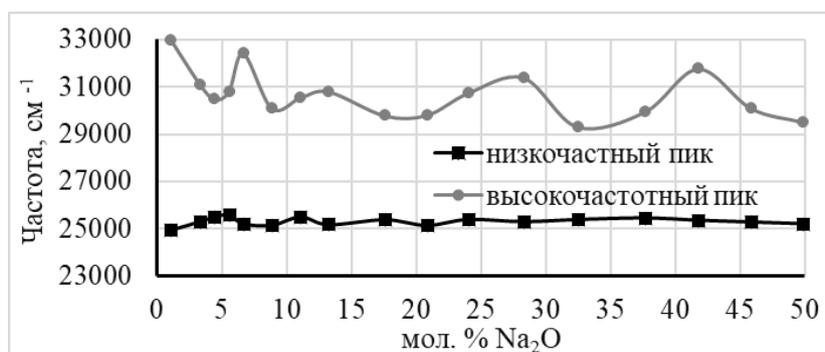


Рис. 2. Положение максимумов полос поглощения от состава для расплава  $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  при температуре  $950\text{ }^\circ\text{C}$

В отличие от низкочастотной полосы поглощения положение высокочастотной полосы сильно изменяется с составом. Это соответствует кольцевым и некольцевым борокислородным группам в состав которых входит только один полиэдр  $\text{BO}_4$ . К таким структурным единицам относятся: три, тетра и пентаборатные группы. Асимметричные полосы поглощения, показанные на рисунке 1, были разложены только на две гауссовские компоненты. При низких концентрациях, когда образуется только один тип надструктурной единицы, разложение на две гауссианы связано с образованием двух типов позиций, которые может занимать ион натрия. Такая особенность характерна для многих полимерных систем [3]. Площадь полос гауссовских компонент разложения характеризует разный характер взаимодействия структурных единиц расплава с ионом натрия, которые зависят от локальной зарядовой плотности. Необходимо отметить, что степень делокализации несвязывающих уровней надструктурных единиц расплавов с составом вносит свой вклад в интенсивность полос переноса заряда.

## Литература:

1. А.А. Осипов, Л. М. Осипова, В.Н. Быков Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.
2. Kawazoe H., Hosono H., Kanazawa T. Electronic structure and properties of oxide glasses (I)  $\pi$ -Electron distribution on alkali borate glass networks // J. Non-Cryst.Solids, 1978, v.29, N.2, p.159-171.
3. E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos Cation-network interactions in binary alkali metal borate glasses. A far-infrared study //J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P.5807-5813.

УДК 544

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$

Архипин А.С.<sup>1,2</sup>, Pisch A.<sup>3</sup>, Успенская И.А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>University Grenoble Alpes, Grenoble, France

<sup>3</sup>SIMaP, Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble, France

arkhipin@td.chem.msu.ru

**Аннотация.** С использованием различных экспериментальных методов (рамановской и XANES-спектроскопии, ДСК, измерение плотности) изучены стекла в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ . Проведены расчеты исследуемых стекол методом классической молекулярной динамики.

**Ключевые слова:** оксидные стекла, XANES, ДСК, молекулярная динамика.

Многокомпонентные оксидные стекла и расплавы являются востребованным объектом изучения для решения задач современной фундаментальной науки, а также представляют интерес для технологических применений. Надежные экспериментальные и

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

теоретические данные позволяют оценить относительную стабильность стекол по отношению к их кристаллическим аналогам, а также дают возможность установить связь между структурными свойствами (расположением атомов, ближним порядком), термодинамическими свойствами (конфигурационной энтропией, стандартной энтальпией образования, теплоемкостью, объемом), а также динамическими свойствами (температурой стеклования, вязкостью).

Целью настоящей работы является исследование структурных и физико-химических свойств стекол в четырехкомпонентной системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ . Эта система потенциально может быть востребована при разработке и производстве новых титансодержащих сталей, а также новых строительных материалов.

Настоящая работа включает в себя как экспериментальное исследование стекол, так и их моделирование с помощью классической молекулярной динамики (МД). Эксперимент включал синтез стекол и исследование их структурных и физико-химических свойств. Синтез стекол проводили классическим методом закалки, быстро опуская Pt/Au тигель с расплавом из печи (1600 °С, атмосфера воздуха) в воду. Отсутствие кристаллических фаз подтверждалось методами РФА и рамановской спектроскопии.

Структурные свойства стекол определены с помощью рамановской и XANES-спектроскопии. Показано, что  $Ti$  во всех стеклах присутствует в окружении  $Ti^{IV}$  и  $Ti^V$ , а Ca – между 6 и 7 атомами O. Плотность твердых стекол измеряли методом Архимеда при погружении стекол в толуол. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерены как динамические (температура стеклования), так и термодинамические (удельная теплоемкость в интервале 70-560 °С) свойства исследуемых стекол.

В дополнение к экспериментальной части работы проведено моделирование методом классическое молекулярной динамики для всех исследуемых стекол. Новые параметры парного взаимодействия для чистого MgO были объединены с литературными данными для бинарной системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  [1], и расчетные свойства, полученные с помощью МД, сопоставлены с экспериментальными значениями.

### Литература:

1. Jakse N., Alvares C.M.S., Pisch A. Ab initio based interionic interactions in calcium aluminotitanate oxide melts: structure and diffusion // Journal of Physics: Condensed Matter. 2021. V. 33. P.1-12.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075–15-2021-1353).*

УДК 546.185

### СТРУКТУРА И ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ТИТАНА И МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +2

Асабина Е.А., Азаметс А.А., Петьков В.И.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,*

*Нижний Новгород, Россия*

*elena.asabina@inbox.ru*

**Аннотация.** Фосфаты  $\text{Ca}_{0.5+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (M – Ni, Mg) синтезированы и охарактеризованы методами рентгенографии (в т.ч. метод Ритвельда и исследования при 173–373 К), ИК-спектроскопии, СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа.

**Ключевые слова:** фосфаты, коснарит, метод Ритвельда, тепловое расширение

Изоморфизм ионов в структурах сложных кристаллических фосфатов является одним из фундаментальных факторов для разработки на их основе новых высокотехнологичных конструкционных и функциональных керамических материалов с требуемым уровнем физико-химических характеристик [1, 2]. Благодаря большому разнообразию вариантов

ионных замещений в различных структурных позициях при сохранении стабильности каркасной структуры представляется возможным изменять и плавно регулировать их практически важные свойства.

При моделировании составов новых керамик с требуемыми физико-химическими свойствами представляют интерес структурные аналоги минерала коснарита  $KZr_2(PO_4)_3$  [3], образующего обширное семейство соединений и твердых растворов, к которым относятся, в частности, твердотельные суперионные проводники NASICON [1, 4]. Высокая прочность и гибкость структуры коснарита обуславливает важные физико-химические свойства таких веществ, прежде всего, их химическую стойкость, термическую и радиационную стабильность, способность выдерживать тепловые удары.

В настоящей работе проведен синтез, рентгенографическое исследование строения и поведения при нагревании сложных фосфатов состава  $Ca_{0.5+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M - Ni, Mg$ ). Образцы синтезированы методом совместного осаждения солей из твердых растворов с последующей термообработкой при температурах 363, 873–1123 К. Характеристика фосфатов проведена с использованием методов рентгенографии (включая метод Ритвельда и исследования в интервале температур 173–373 К), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа.

Результаты проведенного комплексного исследования свидетельствуют о кристаллизации изученных фосфатов в структурном типе коснарита. Твердые растворы  $Ca_{0.5+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  получены в интервалах составов  $0 \leq x \leq 0.5$  для  $M - Ni$  и  $0 \leq x \leq 1.0$  для  $M - Mg$ .

Для выявления распределения катионов  $M^{2+}$  и  $M^{2+}$  в кристаллографических позициях NZP-структуры проведено исследование строения тройного фосфата  $Ca_{1.2}Mg_{0.7}Ti_{1.3}(PO_4)_3$  методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии (рисунок). Согласно результатам уточнения, в структуре исследованного фосфата одна из октаэдрически координированных каркасообразующих позиций занята катионами  $Ti^{4+}$ , а в другой статистически распределяются катионы  $Ti^{4+}$  и  $Mg^{2+}$ . Таким образом, каркас структуры  $Ca_{1.2}Mg_{0.7}Ti_{1.3}(PO_4)_3$  образован октаэдрами  $TiO_6$  и  $(Mg/Ti)O_6$  (совместно с  $PO_4$ -тетраэдрами), а в полостях находятся катионы  $Ca^{2+}$ .

Смешение двух различных ионов в одинаковых структурных позициях приводит к некоторой деформации каркасообразующих полиэдров: расчет длин связей показывает, что октаэдры смешанного типа более искажены (межатомные расстояния от 1.833 до 1.986 Å) по сравнению с титансодержащими октаэдрами (1.856–1.986 Å). Искажены оказываются и  $PO_4$ -тетраэдры: диапазон длин связей P–O в них составляет от 1.504 до 1.690 Å. В позициях полостей искажены полиэдры, окружающие позицию  $Ca(3)$  (расположенную между колонками полиэдров).

Фосфаты состава  $Ca_{0.5+x}Ni_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.5$ ) и  $Ca_{1.2}Mg_{0.7}Ti_{1.3}(PO_4)_3$  ( $x = 0.7$ ) изучены методом терморентгенографии в интервале температур от 173 до 473 К. Для всех исследованных образцов с ростом температуры наблюдалось закономерное увеличение параметров гексагональных ячеек  $a$  и  $c$ .

В ряду  $Ca_{0.5+x}Ni_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  с ростом  $x$  происходило постепенное уменьшение рассчитанных осевых термических коэффициентов линейного расширения (таблица). Предположительно этому способствовало увеличение в структуре фосфата количества полостей, занятых крупными ионами кальция, что приводило к изначальной деформации

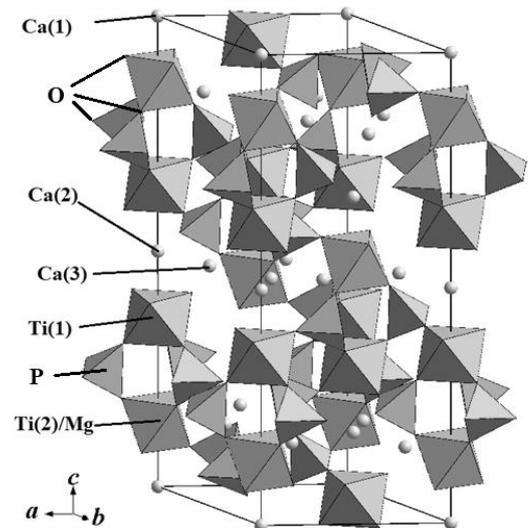


Рис. Кристаллическая структура фосфата  $Ca_{1.2}Mg_{0.7}Ti_{1.3}(PO_4)_3$ .

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

структуры, а значит, ее дальнейшие термические деформации были подавлены. В результате наименьшее значение  $\alpha_{av}$  (среднего коэффициента термического расширения) наблюдалось для образца с максимальной степенью замещения титана на металл в степени окисления +2 ( $\text{Ca}_{1.2}\text{Mg}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ ).

Таблица. Термические коэффициенты линейного расширения изученных фосфатов.

Состав	Коэффициент (анизотропия) теплового расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$			
	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{av}$	$ \alpha_a - \alpha_c $
$\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 (x = 0)$	13.1	6.7	11.0	6.4
$\text{Ca}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3 (x = 0.2)$	9.2	6.4	8.3	2.8
$\text{CaNi}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3 (x = 0.5)$	8.3	5.2	7.3	3.1
$\text{Ca}_{1.2}\text{Mg}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3 (x = 0.7)$	0.8	6.1	2.6	5.3

В целом, небольшие значения средних коэффициентов и анизотропии теплового расширения позволяют изученным в работе фосфатным керамикам выдерживать перепады температур и служить основой функциональных и конструкционных керамических материалов.

### Литература:

1. Anantharamulu N., Koteswara rao, K., Rambabu G. et al. A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials. // Journal of Materials Science. 2011. V. 46. № 9. P. 2821-2837. 10.1007/s10853-011-5302-5.
2. Орлова А.И. Изоморфизм в фосфатах NZP-подобного строения и радиохимические проблемы // Радиохимия. 2002. Т.44. № 5. С. 385-403.
3. Broconfield M.E., Foored E.E., Sutlex S.J. et. al. // American Mineralogist. 1993. V. 76. P. 653-656.
4. Chi Li, Rui Li, Kaining Liu et al. NASICON: a promising electrolyte for solid-state ion batteries. // Interdisciplinary Materials. 2022. № 1. P. 396-416. 10.1002/idm2.12044.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).*

УДК 681.7.035.017:620.179.7

### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $\text{MoSi}_2$ ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ ДО 1600 °С

Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*inbankov@gmail.com*

**Аннотация.** Установлена термическая стабильность материалов на основе  $\text{MoSi}_2$ -В- $\text{Al}_2\text{O}_3$  в широком температурно-временном интервале. Определено влияние температурно-временных параметров на фазовый состав и микроструктуру стеклокерамических композитов.

**Ключевые слова:** дисилицид молибдена, оксид алюминия, термическая стабильность, жаростойкие покрытия.

Углеродные композиционные материалы работают в самых теплонагруженных зонах изделий авиакосмической и ракетной техники [1]. Однако, эти материалы в воздушной среде не выдерживают высоких температур и разрушаются при окислении. Для защиты от окисления разрабатываются высокотемпературные защитные покрытия [2]. Перспективны

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

материалы на основе бескислородных тугоплавких соединений, в частности, на основе дисилицида молибдена [3-4].

Впервые в результате систематических исследований новых композиционных материалов получен комплекс данных об их составе и термических свойствах в зависимости от соотношения исходных компонентов и режима термообработки.

Определены составы  $(95-x) \text{MoSi}_2-x\text{B}$  и  $(95-x)\text{MoSi}_2-5\text{B}-x \text{Al}_2\text{O}_3$ , способные формировать в воздушной среде в широком интервале температур (от 500 до 1600 °С) на поверхности некоторых углеродных материалов ровные и прочные покрытия. Количество бора и оксида алюминия изменяли от 1 до 20 мас. %. Установлено, что плотные со стекловидным блеском и прочно сцепленные с субстратом слои формируются при содержании бора 2-12 мас. % и оксида алюминия 2-10 мас. %.

Разработанные материалы формируются при относительно низких температурах по сравнению с температурой эксплуатации благодаря способности залечивать образующиеся дефекты за счёт окисления нижележащих неокисленных исходных компонентов.

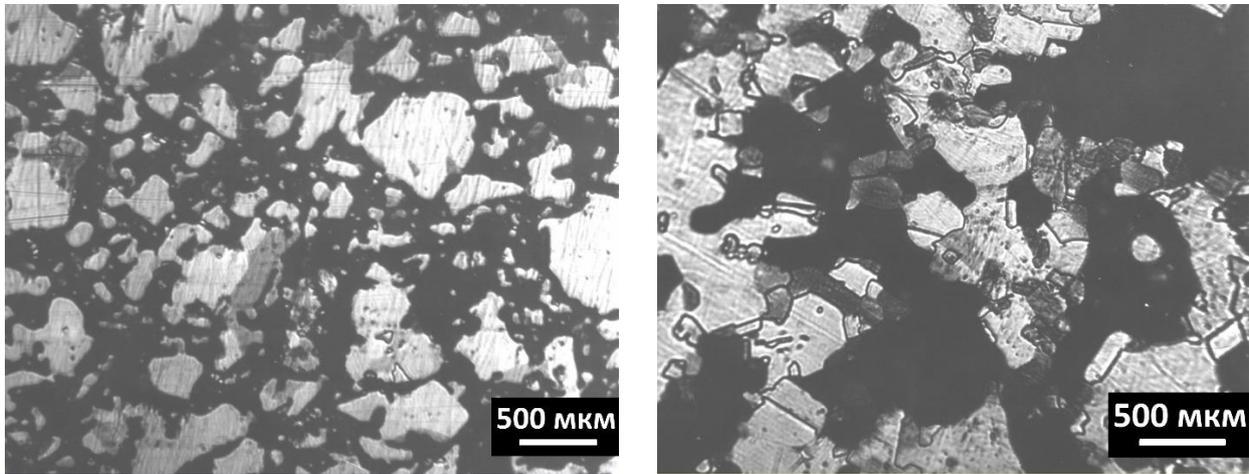


Рис. 1. Микроструктура композиций  $\text{MoSi}_2\text{-B}$  и  $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$  после термообработки при 1650°C, 3 ч (слева) и 10 ч (справа).

Установлена термическая стабильность материалов на основе  $\text{MoSi}_2\text{-B-Al}_2\text{O}_3$  в широком температурно-временном интервале. При содержании оксида алюминия 10-35 мас.% в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита.

Для системы  $\text{MoSi}_2\text{-95, B-5}$  объёмное содержание кристаллической фазы находится в интервале 29-45, стеклофазы 54-60, пор 1-12. Содержание кристаллической фазы увеличивается при повышении температуры до 1650 °С, а пористость уменьшается до 1%. Для системы  $\text{MoSi}_2\text{-83, B-5, Al}_2\text{O}_3\text{-12}$  объёмное содержание кристаллической фазы составляет 28%, стеклофазы 69%, пор -3% независимо от температуры обработки (1400 – 1650 °С).

Установлена термическая стабильность микроструктуры обеих композиций во время длительной термообработки при 1650 °С.

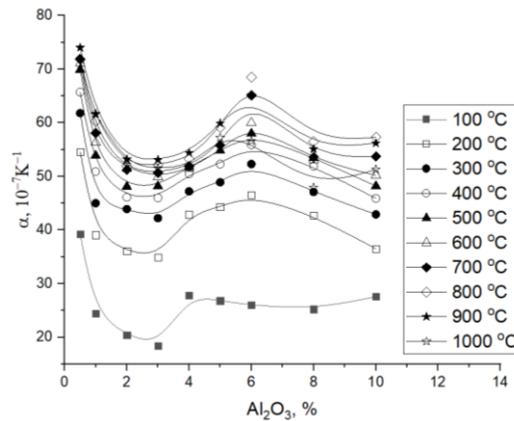


Рис. 2. Зависимости ТКЛР от концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составах  $(94,5--85) \text{MoSi}_2-5\text{B}-(0,5-10)\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все образцы были термообработаны от 20 до 1400 °C со скоростью 10°/мин и выдержаны при 1400 °C 10 мин

Установлено, что, изменяя состав композиции и условия термообработки, можно существенно влиять на величину ТКЛР. Установлены оптимальные составы, имеющие ТКЛР близкие к ТКЛР графита. При длительной выдержке при 1400°C 100 ч для системы  $\text{MoSi}_2-\text{B}$  достигается стабильность ТКЛР в диапазоне 300 – 1000 °C и составляет  $\sim 60 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . При содержании бора в системе  $\text{MoSi}_2-\text{B}$  от 5 до 8 масс.% наблюдается минимальное значение ТКЛР. При содержании бора 15 масс.% ТКЛР составляет  $55 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  и практически не зависит от температуры. В результате выдержки 100 ч при 1400 °C при содержании бора от 0.5 до 5 масс.% ТКЛР существенно понижается от 180 до  $50 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , а при 5-15 масс.% сохраняется постоянным и не зависит от температуры. В системе  $\text{MoSi}_2-\text{B}-\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 0.5 до 10 масс.% ТКЛР уменьшается от 70 до  $50 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , а от 2 до 4 масс. % наблюдается минимальное значение ТКЛР.

### Литература:

1. Шурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. – Пермь: Изд. Пермского гос. ун-та, 2009. 342 с.
2. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Развитие работ по созданию покрытий для защиты углеродных материалов при высоких температурах (Обзор по работам ИХС РАН) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. №2. С. 156 – 171.
3. Niu Y.R., Wang Z., Zhao J., Zheng X.B., Zeng Y., Ding C.X. Comparison of  $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$  composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes // J. Therm. Spray Technol. 2017. 26. P. 100–107.
4. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. «Высокотемпературные защитные стеклокерамические покрытия для неметаллических материалов». – СПб.: Изд. ВВМ, 2022. 118 с.

УДК 536.63

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ СИЛИКАТОВ $\text{LiMSiO}_4$ (M - Y, In)

Васильев Г. В., Коваленко К. Р., Денисова Л. Т

*Сибирский федеральный университет, 660041, Российская Федерация, Красноярск,  
пр. Свободный, д. 79  
yormundgard@gmail.com*

**Аннотация.** Твердофазным методом получены  $\text{LiInSiO}_4$ ,  $\text{LiYSiO}_4$ . С использованием рентгеноструктурного анализа определены их кристаллические структуры. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале 350-900 К изучена высокотемпературная теплоёмкость полученных силикатов.

**Ключевые слова:** оливин, силикаты, высокотемпературная теплоёмкость.

В ряде оливиноподобных соединений существуют  $\text{LiRSiO}_4$  (R = In, Y, Yb, Sc) которые вызывают большой интерес у исследователей. Например, при допировании их ионами

редкоземельных металлов  $Ce^{3+}$  совместно с  $Tb^{3+}$  они могут использоваться в бесконтактных люминесцентных термометрах в качестве люминофора [1]. Также, литий-иттриевый оливин, допированный ионами  $Ce^{3+}$  применяется в поликристаллических сцинтилляторах в качестве кристалла-детектора, так как он чувствителен к гамма-излучению, что значительно минимизирует соотношение сигнал-шум [2]. Несмотря на большое внимание со стороны исследователей к люминесцентным свойствам  $LiRSiO_4$  ( $R = In, Y$ ), мало изученными остаются термодинамические характеристики. В связи с этим синтезировали твердофазным способом  $LiRSiO_4$  ( $R = In, Y$ ) с целью исследования их структурных и термохимических свойств.

Для синтеза  $LiMSiO_4$  ( $M - Y, In$ ) применяли керамический метод с использованием планетарной мельницы [3] и лабораторного гидравлического пресса. Контроль получаемых материалов проводили при помощи рентгенофазового анализа. Рентгенограммы снимали при комнатной температуре на приборе Bruker D8 ADVANCE с линейным детектором VANTEC на  $CuK\alpha$  излучении. Параметры решетки, определённые путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры решётки полученных соединений

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$LiInSiO_4$ [4]	4.8448(9)	10.5043(19)	6.0634(13)	308.57(10)
$LiInSiO_4$	4.85162(6)	10.48396(12)	6.05808(7)	308.1388(61)
$LiYSiO_4$ [5]	4.9217(0)	10.8192(1)	6.3153(0)	336.28(0)
$LiYSiO_4$	4.92248(3)	10.81952(5)	6.31871(3)	336.5272(29)

Установили, что полученные соединения характеризуются пространственной группой  $R\bar{3}m$  ромбической сингонии, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия)) исследовано влияние температуры (350 - 900 K) на молярную теплоемкость  $C_p = f(T)$  ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) оливинов  $LiInSiO_4$  и  $LiYSiO_4$  (рисунок 1).

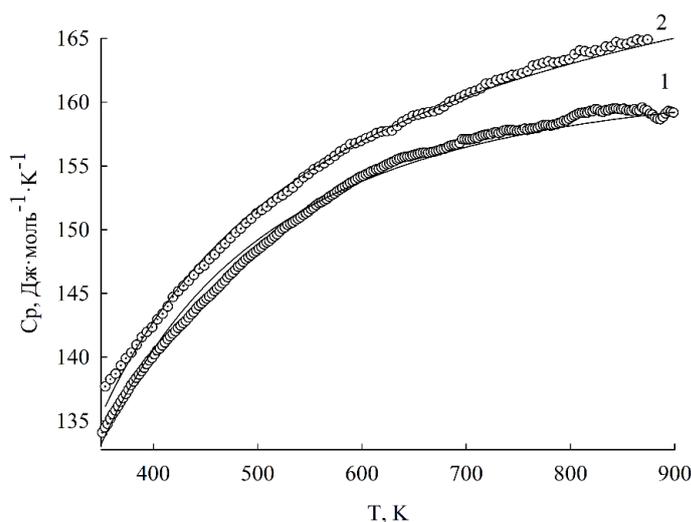


Рис. 1. Зависимость высокотемпературной молярной теплоёмкости от температуры.  
1 –  $LiInSiO_4$ ; 2-  $LiYSiO_4$

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Из полученных зависимостей видно, что все полученные соединения являются термически стабильными в измеренном диапазоне, на всей протяжённости измерений не наблюдается экстремумов, соответствующих фазовым превращениям. Отметим, что при замещении индия на иттрий в оливине с литием приводит к увеличению молярной теплоёмкости на всём измеренном температурном интервале. Установлено, что зависимости высокотемпературной теплоёмкости от температуры хорошо описываются классическим уравнением Майера-Келли  $C_p = a + bT - cT^{-2}$ , коэффициенты которого приведены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Майера-Келли

Соединение	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	$r$
LiInSiO <sub>4</sub>	161.97(47)	8.00(47)	36.1(5)	0.997
LiYSiO <sub>4</sub>	165.95(38)	-2.00(39)	39.2(4)	0.994

### Литература:

1. Quansheng W., Xufeng Z., Shanshan Y., et al., Consequences of ET and MMCT on luminescence of Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> doped LiYSiO<sub>4</sub> // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. V 294.
2. Fu Z., Heng Y., Qi M., et al., Scintillating properties of LiYSiO<sub>4</sub>: Ce // Chinese Physics. 2011. V 35. №. 12. P. 1134–1138.
3. Sunny A, Lazer K.A., Manu K.M., et al., Effect of glass fluxing on densification and microwave dielectric properties of LiInSiO<sub>4</sub> ceramic // Journal of Alloys and Compounds. 2013. №. 552. P. 83–87.
4. Redhammer G. J., Roth G., LiInSiO<sub>4</sub>: a new monovalent-trivalent olivine // Acta Crystallographica Section C. 2003. №. 52. P. 38-40.
5. Shi R., Liu G., Liang H., et al., Consequences of ET and MMCT on luminescence of Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> doped LiYSiO<sub>4</sub> // Inorg Chem. 2016. V 15. №. 55 P.7777-7786.

*Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» для Сибирского федерального университета.*

УДК 546.831.4:546.655.4:546.284-31:54.31:53.091:53.096

### ЦИРКОН КАК МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ – ПОЛУЧЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Виноградов В.Ю., Калинин А.М.

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия  
vinogradov-vu@yandex.ru

**Аннотация.** Исследована возможность получения твердофазным способом с применением механоактивации матриц для иммобилизации радиоактивных отходов на основе циркона в модельной композиции SiO<sub>2</sub>-xZrO<sub>2</sub>-0.1CeO<sub>2</sub> (x=0.9-1.2).

**Ключевые слова:** циркон, оксид церия, оксид циркония, твёрдые растворы, механоактивация.

Устойчивые керамические минералоподобные матрицы являются современными функциональными материалами, которые перспективны для иммобилизации наиболее опасных радиоактивных отходов (РАО) – долгоживущих актиноидов. Иммобилизационные керамические блоки на основе циркона ZrSiO<sub>4</sub> обладают высокими показателями механической, термической, химической и радиационной устойчивости [1]. По многим характеристикам цирконовые матрицы превосходят традиционные стекловидные матрицы на

основе фосфатного или боросиликатного стекла [2, 3]. В качестве аналога плутония при исследовании аккумуляции цирконом актиноидов используется церий, поскольку ионные радиусы  $\text{Pu}^{4+}$  (0.96 Å) и  $\text{Ce}^{4+}$  (0.97 Å) близки [4].

В предыдущей работе твердофазным методом с применением механоактивации (МА) нами были синтезированы Се-содержащие твердые растворы на основе циркона при мольном отношении  $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2$  в композиции 1.00:0.95:0.05 [5]. Исходными компонентами являлись  $\text{ZrO}_2$  (бадделейт), гидратированный аморфный кремнезем и оксид церия  $\text{CeO}_2$ . Механоактивированная смесь реагентов прокаливалась в диапазоне температур 1200-1500°C. С увеличением температуры синтеза содержание Се в составе циркона уменьшалось. При этом во всех образцах в качестве примесной фазы присутствовал диоксид церия  $\text{CeO}_2$  (церианит). Поскольку церианит существенно менее стабилен в водных растворах по сравнению с цирконом, его содержание необходимо свести к минимуму. Цель данной работы – оптимизация состава шихты и условий синтеза циркона для обеспечения достаточно высокой концентрации Се в цирконе и минимизации содержания церианита.

Для получения церий содержащих твердых растворов на основе циркона был использован двухстадийный твердофазный синтез с применением МА. МА исходной смеси  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$  с м.о.  $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2 = 1:(0.9-1.2):0.1$  проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 минут при центробежном факторе 40 g в стальных барабанах с использованием 200 г шаров диаметром 7 мм из этого же материала. Массовое соотношение шары:загрузка составило 20:1. Механоактивированные смеси прокашивались в печи Carbolite RHF 1600 при различных температурах в диапазоне от 1200 °C до 1500 °C течение 3 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Rigaku Miniflex-600. Скорость съёмки составляла  $2^\circ(2\theta)/\text{мин}$ . Содержание фаз в прокаленных образцах определяли методом Ритвельда.

По данным РФА установлено, что продуктами синтеза являются Се-содержащий циркон  $\text{ZrSiO}_4$  (PDF № 00-006-0266), Zr-содержащий церианит  $\text{CeO}_2$  (PDF № 00-067-0123) и Се-содержащий тетрагональный диоксид циркония  $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$  (PDF № 01-078-2956). Показано, что предложенный простой и безотходный способ синтеза твердых растворов  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$  позволяет получить керамические матрицы при более низких температурах, чем в известных способах. При этом минимальное содержание непрореагировавшего  $\text{CeO}_2$  (~1%) наблюдается при соотношении в шихте  $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2 = 1:1.2:0.1$  после прокаливания в интервале температур 1200-1300 °C. Важно отметить, что присутствие тетрагональной фазы диоксида циркония не должно отрицательно повлиять на иммобилизацию Се. Для проверки степени иммобилизации церия планируется проведение экспериментов по его выщелачиванию из синтезированных образцов.

### Литература:

1. Головин И.Ю., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., и др. Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 6. С. 3150–3155.
2. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // Rev. Mineral. Geochem. 2003. V. 53. №1. P. 1-25.
3. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder // J. Eu. Ceram. Soc. 1994. V. 13. P. 113-119.
4. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Phase and Microstructural Evolutions of the  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  System Synthesized by the Sol-gel Process // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 8046-8050.
5. Виноградов В.Ю., Калинин А.М., Кузнецов В.Я. Применение механоактивации для получения церийсодержащих твердых растворов на основе циркона // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2021. Вып. 5. Т. 11. № 2. С. 66–71.

УДК 544.7

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ В НАНОЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА ОЛОВА КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Подурец А.А., Скрипкин Е.В., Черезова П.Ю., Воронцов-Вельяминов П.Н.,  
Осмоловская О.М., Вознесенский М.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*mikhail.voznesenskiy@yandex.ru*

**Аннотация.** С использованием оригинальных подходов изучена взаимосвязь «условия синтеза – структурные параметры – фотокаталитические характеристики» в сферических наночастицах диоксида олова; показана возможность быстрой утилизации ряда антибиотиков под УФ-излучением в присутствии наночастиц.

**Ключевые слова:** диоксид олова, наночастицы, фотокатализ, очистка сточных вод

Проблема загрязнения водных ресурсов циклическими органическими соединениями становится всё более актуальной из-за их активного применения в различных областях промышленности. Одним из перспективных подходов к их удалению является фотокаталитическое разложение путем облучения светом в присутствии полупроводниковых наночастиц. Несмотря на огромное число работ в данной области поиск основного фактора, управляющего фотокаталитической активностью, всё еще продолжается.

В данной работе в качестве катализатора использовали специально синтезированные сферические наночастицы диоксида олова с размером менее 5 нм, для регулирования и оценки их структурных параметров была использована комбинация оригинальных методик. Установлено наличие зависимости количества кислородных вакансий и структурных дефектов от температуры и процедуры синтеза, что открывает возможности регулирования данных параметров. Оценка концентрации кислородных вакансий проводилась в том числе с использованием квантово-химических расчетов, было установлено, что она составляет около 1 вакансии на 32 атома олова.

Комплексное исследование фотокаталитической активности проводили на модельной системе – растворе органического красителя метиленового синего. Деградация 95% загрязнителя была достигнута за 7 минут под действием УФ-света, а наиболее эффективным оказался образец с наибольшим отношением кислородных вакансий к дефектам, что позволило определить основной фактор, определяющий фотокаталитические характеристики образцов. Тест на улавливание показал, что ключевую роль в разложении красителя играют дырки и супероксидные радикалы, что позволило нам предположить наличие антибактериальной активности исследуемых наночастиц под действием света и продемонстрировать вызываемое ими ингибирование роста колоний бактерий *E.Coli*.

Также была изучена фотокаталитическая активность полученных наночастиц против индивидуальных растворов антибиотиков сульфамиридина, сульфадимидина и сульфаметоксазола и их смеси, в том числе на реальном образце воды, отобранной из реки Невы в центре Санкт-Петербурга. Была продемонстрирована высокая эффективность разработанного фотокатализатора – более 90% деградации антибиотика было достигнуто через 35 минут обработки. С помощью расчетного эксперимента была объяснена наблюдаемая кинетика разложения и предложен подход к предсказанию эффективности фотокатализатора.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00408. Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Оптические и Лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.*

УДК 544.6.018.462

## МОДИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ИОН-ПРОВОДЯЩИХ ЦИРКОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Воротников В.А.<sup>1,2</sup>, Строева А.Ю.<sup>1,2</sup>, Беляков С.А.<sup>1</sup>, Иванов А.В.<sup>1,2</sup>, Дувакин А.М.<sup>1</sup>,  
Фоминых А.В.<sup>1</sup>, Гребенев В.В.<sup>1,3</sup>, Кузьмин А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Вятский государственный университет, Киров, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия

vorotnikov130@mail.ru

**Аннотация.** Разработаны методики получения керамических материалов  $(La,Sm)_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$  с заданной микроструктурой. Изучены фазовый состав и транспортные свойства материалов. Предложен и реализован подход к модификации ионной проводимости цирконатов лантана и самария.

**Ключевые слова:** топливные элементы, пирохлоры, протонная проводимость.

Твердые электролиты являются ключевыми функциональными материалами для топливных элементов, электрохимических сенсоров, электролизеров для получения особо чистых газов и т.д. В области высокотемпературных твердооксидных электрохимических устройств наибольшее применение получили флюоритоподобные материалы на основе оксида циркония и соединения со структурой типа перовскита  $ABO_3$ . Вместе с тем поиск новых функциональных материалов для электрохимического применения открыл перспективы для класса пирохлоров  $A_2B_2O_7$ .

Цирконаты редкоземельных элементов (р.з.э.) со структурой пирохлора обладают устойчивостью к различным агрессивным атмосферам, термической стабильностью и радиационной стойкостью. Фазовые равновесия, особенности дефектообразования и транспортные характеристики пирохлоров существенно зависят от природы катионов  $A^{3+}$  и  $B^{4+}$ . Некоторые допированные цирконаты р.з.э. способны демонстрировать протонный перенос при инкорпорировании водяного пара в примесные кислородные вакансии. В частности, Са-допированные цирконаты лантана в определенных условиях обладают униполярной протонной проводимостью [1]. Известно, что некоторые оксиды со структурой пирохлора имеют ограниченный уровень объемной гидратации, который может быть причиной заниженных значений протонной проводимости. Наряду с этим, пирохлорам свойственно существенное структурное разупорядочение на границах зерен, которое благоприятно влияет на проводимость материалов [2]. Этим фактом можно воспользоваться для модификации протонной проводимости цирконатов р.з.э. путем создания определенной микроструктуры керамики.

В данной работе проведено комплексное исследование физико-химических свойств твердых электролитов  $(La,Sm)_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$ , а именно: фазового состава, кристаллической структуры, термического расширения, закономерностей и природы проводимости, вкладов объемной и граничнозеренной проводимости в широком диапазоне температур и смене состава газовой фазы, что для материалов  $Sm_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$  сделано впервые. Предложен эффективный способ повышения кислород-ионной и протонной проводимости материалов со структурой пирохлора за счет варьирования параметров их микроструктуры.

### Литература:

1. Omata T., Otsuka-Matsuo-Yao S. Electrical properties of proton-conducting  $Ca^{2+}$ -doped  $La_2Zr_2O_7$  with a pyrochlore structure // Journal of The Electrochemical Society. 2001. V. 148 №6. P.252-261.
2. Farlenkov A.S., Khodimchuk A.V., Eremin V.A. et al. Oxygen isotope exchange in doped lanthanum zirconates // Journal of Solid State Chemistry. 2018. V. 268 P. 45-54.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-23-01121).*

УДК: 546.62 + 546.46

### СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ(III), ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Глущенко Д. Н., Селюнина Л. А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

*d.glu1701@gmail.com*

**Аннотация.** Золь-гель методом получен алюминат кальция-магния и люминофоры на его основе. Формирование сложного алюмината протекает через образование ди- и гексаалюмината кальция и алюмината магния. Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных кристаллофосфоров.

**Ключевые слова:** алюминат кальция-магния, золь-гель метод, кристаллофосфор, люминесцентные свойства.

В последние годы возродился интерес к тройной системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  [1-2]. Это связано с химической инертностью, коррозионной стойкостью алюминатов щелочноземельных элементов. Кальций-магниевые алюминаты образуются при соединении алюмината магния, диалюмината кальция и гексаалюмината кальция и сочетают в себе преимущества этих соединений. Люминофоры на основе алюминатов широко используются в плазменных панелях, полевых эмиссионных дисплеях, флуоресцентных лампах и т.д. [3]. Свет с длинами волн 390-500 нм и 650-700 нм соответствует диапазону поглощения хлорофилла А и В в процессе фотосинтеза. Поэтому красный люминофор может быть отличным кандидатом для светодиодных ламп роста растений. [4]

Кроме этого, интерес к алюминату кальция-магния  $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  связан с тем, что в литературе отсутствуют однозначные данные о существовании данной фазы. В связи с этим, цель данной работы заключается в исследовании фазообразования в системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

В качестве исходных веществ для синтеза алюмината кальция-магния золь-гель методом [5] использовали гексагидрат нитрата магния, тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия, моногидрат лимонной кислоты ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ) и дистиллированную воду. Стехиометрическое соотношение исходных компонентов, содержащих катионы металлов, определяли исходя из формулы соединений. В качестве комплексообразующего и полимеризующего агента использовали лимонную кислоту, соотношение  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})\text{:H}_3\text{Cit}$  составляло 1:1. Гексагидрат нитрата европия (III) использовали в качестве источника ионов-активаторов для получения люминесцентных материалов на основе алюмината кальция-магния  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_{10,1}\text{O}_{17}$  ( $x = 0,01-0,3$  моль). Выбор состава обусловлен наличием CIF файла, необходимого для проведения количественного фазового анализа.

Фазообразование исследовали с помощью РФА на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) ( $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, диапазон углов  $2\theta$ : 10-80°, 2 град/мин). Расшифровку полученных рентгенограмм с целью определения фазового состава проводили в программе Match. Для определения количественного соотношения фаз в полученном образце проводили уточнение структуры методом Ритвельда с использованием программы ReX Power Diffraction. Морфологию поверхности соединений изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на оборудовании Hitachi TM 3000 (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ при снятии заряда с образца (электронная пушка 5 -  $10^{-2}$  Па, камера образца: 30-50 Па). Равномерность распределения активатора в алюминатной матрице определяли методом энергодисперсионного микроанализа с использованием приставки Quantax-70. Люминесцентные свойства алюминатов, активированных ионами европия (III), изучали на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse (США).

Методом РФА установлено, что полученный при 1300°C продукт представляет собой многофазную систему, в составе которого присутствует фаза магниевой шпинели  $MgAl_2O_4$  и алюминатов кальция состава  $CaAl_{12}O_{19}$  и  $CaAl_4O_7$ . На основании  $Ca_{0,95}Mg_{0,9}Al_{10,1}O_{17}$  были синтезированы кристаллофосфоры и исследованы их люминесцентные свойства в зависимости от количества активатора.

Спектры возбуждения идентичны для всех люминофоров. Наличие нескольких полос свидетельствует о многофазности образца. Максимум наблюдается при 308 нм.

При увеличении содержания активатора до 0,02 моль наблюдали повышение интенсивности излучения на спектре люминесценции. Дальнейшее увеличение ионов европия привело к концентрационному тушению. Максимум эмиссии наблюдали при 618 и 598 нм, что соответствует красной части спектра.

Для доказательства присутствия алюмината кальция-магния в конечном продукте были получены кристаллофосфоры на основе простых алюминатов с содержанием ионов европия, при котором наблюдается максимум излучения и исследованы их люминесцентные свойства. Исследование показало, что алюминат магния и диалюминат кальция, активированные ионами европия в данных условиях возбуждения не проявляют люминесцентных свойств. В случае гексаалюмината кальция, активированного ионами европия наблюдается изменение числа и соотношения интенсивности полос, что доказывает присутствие целевой фазы в составе конечного продукта.

Дополнительная термическая обработка при 1300°C в течение 3 часов привела к увеличению доли  $Ca_{0,95}Mg_{0,9}Al_{10,1}O_{17}$  в конечном продукте.

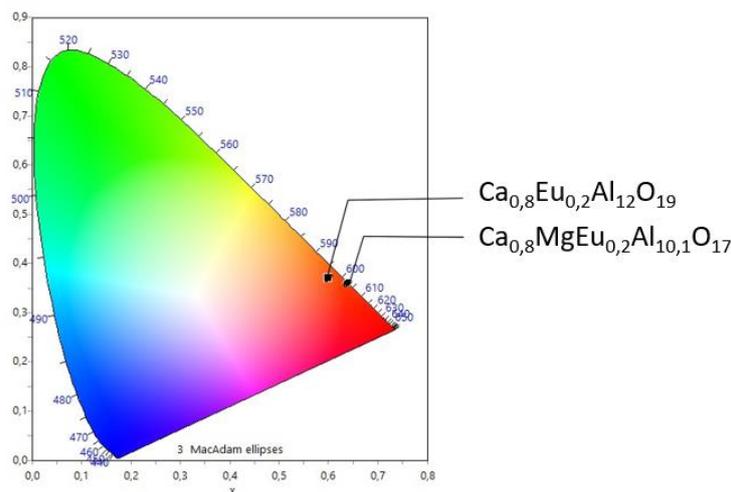


Рис. 1. Диаграмма цветности

### Литература:

1. Yan Y., Luo C., Ling Sh., Liang J., Liao S., Huang Y. Deep-red emission in  $Mn^{4+}$  activated  $CaMgAl_{10}O_{17}$  phosphor and enhanced optical photoluminescence by charge compensator of  $Mg^{2+}$  // Optical Materials. 2022. Vol. 132. P. 112818.
2. Chandar Rao P., Ravinder G., Anusha S., Sreelatha C. J Synthesis and characterization of  $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$  phosphor for efficient displays // AIP Conference Proceedings. 2021. Vol. 2317. P. 030017-1-030017-7.
3. Verma A., Verma A., Bramhe G.V., Sahu I.P., Optical studies of the  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}: Eu_x$  phosphors synthesis by combustion route // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol.769. P. 831-842.
4. Zhou Yu., Seto T., Kang Z., Wang Yu. Design of highly efficient deep-red emission in the  $Mn^{4+}$  doped new-type structure  $CaMgAl_{10}O_{17}$  for plant growth LED light // Dalton Trans. 2021. Vol. 50. P. 11793-11803.
5. Gavrilenko E.A. Kuznetsova E.E., Selyunina L.A., Mishenina L.N. Study of calcium magnesium aluminate  $CaMgAl_{10}O_{17}$  formation // Key Eng. Mater. 2015. Vol. 670. P. 162-167.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030)*

УДК 536.63

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ( $\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$ )

Денисова Л.Т., Галияхметова Н.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

ldenisova@sfu-kras.ru

**Аннотация.** Последовательным обжигом на воздухе в интервале температур 1223-1423 К из стехиометрических смесей  $\text{CaO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$ ) и  $\text{GeO}_2$  синтезированы германаты  $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ . С использованием рентгеновской дифракции уточнена их кристаллическая структура. Теплоемкость полученных германатов измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области 320-1050 К. На основании экспериментальных данных  $C_p = f(T)$  рассчитаны термодинамические свойства анализируемых оксидных соединений.

**Ключевые слова:** кальциевые тетраметагерманаты РЗМ, высокотемпературная теплоемкость.

Кальциевые тетраметагерманаты редкоземельных элементов относятся к циклическим соединениям с общей формулой  $\text{M}^{\text{I}}\text{R}_2\text{M}_4^{\text{II}}\text{O}_{12}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Mn}$ ;  $\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{P}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{V}$ ) и могут быть перспективны в качестве преобразователей лазерного излучения и люминофоров. В связи с этим в основном внимание уделено изучению их кристаллической структуры, оптических свойств [1], магнитным свойствам [2]. Диаграммы состояния  $\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  полностью не построены. Имеются данные только об изотермическом сечении системы  $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  при 1473 К [3]. Для компьютерного моделирования фазовых равновесий в этих системах необходимы надежные сведения о термодинамических свойствах всех образующихся соединений в этих системах. На настоящий момент такие данные в литературе отсутствуют. Поэтому целью данной работы является исследование высокотемпературной теплоемкости кальциевых тетраметагерманатов редкоземельных элементов  $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$ ).

Германаты  $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  получали твердофазным многоступенчатым обжигом из соответствующих предварительно прокалённых оксидов, взятых в стехиометрических соотношениях. Запрессованные в таблетки образцы отжигали на воздухе при 1223 К (10 ч) и 1373 К (40 ч) и 1423 К (40 ч). Через каждые 10 ч обжига образцы перетирали и снова прессовали. Контроль фазового состава синтезированных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker с линейным детектором VANTEC,  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение). Все рефлексы полученных германатов проиндексированы тетрагональной ячейкой  $P4/nbm$ . В качестве примера в таблице приведены параметры элементарной ячейки впервые синтезированных нами  $\text{CaTb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  в сравнении с литературными данными [1, 2]. Видно, что они достаточно хорошо согласуются между собой. Для остальных синтезированных германатов  $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Eu} - \text{Lu}$ ) получены аналогичные результаты.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек  $\text{CaTb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Параметры	$\text{CaTb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	$\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$		$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	
$a = b, \text{Å}$	10,0396(1)	10,1022(3)	10,09892(8)	9,9116(4)	9,9123(5)
$c, \text{Å}$	5,0899(6)	5,1157(6)	5,11491(5)	5,0320(1)	5,0293(3)
$V, \text{Å}^3$	513,036	522,089	521,660	494,348	494,147
источник	наст. работа	наст. работа	[1, 2]	наст. работа	[1, 2]

Высокотемпературную теплоемкость полученных соединений измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 C Jupiter, NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой в атмосфере воздуха в интервале

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

температур 320 - 1050 К. Погрешность измерения  $C_p$  не превышала 2 %. Методика измерений аналогична описанной нами ранее [4]. Установлено, что в указанном интервале температур значения  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p = f(T)$  нет экстремумов, что говорит о термической стабильности изученных кальциевых германатов (рис.). Все экспериментальные данные  $C_p = f(T)$  хорошо описываются классическим уравнением Майера-Келли  $C_p = a + bT - cT^{-2}$ , коэффициенты которого для некоторых полученных нами соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Майера-Келли

$\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	$a$	$b, 10^{-3}$	$c, 10^5$
$\text{CaEu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	418,1	56,27	48,24
$\text{CaGd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	428,9	42,90	66,02
$\text{CaTb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	413,3	79,16	45,29
$\text{CaHo}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	438,0	18,31	68,89
$\text{CaLu}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$	439,7	9,44	63,75

Сравнить полученные значения теплоемкостей  $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Поэтому проведен расчет  $C_p = f(T)$  этих германатов аддитивным методом, используя температурные зависимости теплоемкостей оксидов  $\text{CaO}$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . В качестве примера на рисунке б приведены расчетные и экспериментальные данные для  $\text{CaTb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ , наблюдается хорошее согласие с экспериментом.

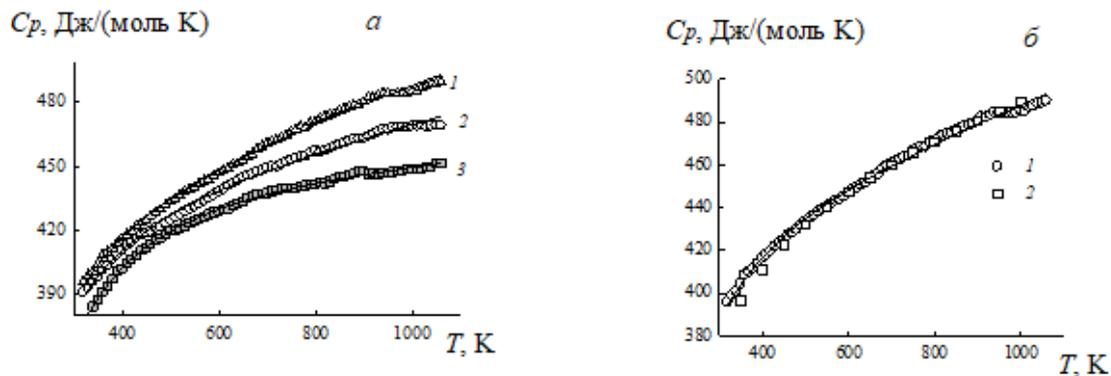


Рис. а - влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  ( $R = \text{Tb}$  (1),  $\text{Eu}$  (2),  $\text{Ho}$  (3)); б – экспериментальные (1) и рассчитанные аддитивным методом (2) температурные зависимости молярной теплоемкости  $\text{CaTb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ .

Использование аппроксимирующих уравнений с помощью численного интегрирования позволит рассчитать стандартные термодинамические функции исследованных соединений.

### Литература:

1. Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнни А.П. и др. Кристаллическая структура и оптические свойства германатов  $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$ ,  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$  // ФТТ. 2008. Т. 50. № 9. С. 1635 – 1641.
2. Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al. Synthesis and crystal structure of  $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ln} = \text{rare-earth element or Y}$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$  // J. Sol. St. Chem. 2010. V. 183. P. 1186–1193.
3. Леонидов И.И. Кристаллохимический дизайн оптических материалов на основе германатов системы  $\text{CaO-GeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  // Тез. докл. IX нац. кристаллохимической конф., Суздаль. 2018. М.: Изд-во Граница, 2018. С. 69.
4. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С. Теплофизические свойства монокристаллов  $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2020-0013.*

УДК 66.087.7 + 544.478-03 + 544.636 + 539.32

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Долматов В.С.<sup>1</sup>, Ефремов В.В.<sup>1</sup>, Кириллова Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
КНЦ РАН, г. Апатиты*

<sup>2</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
valdemarusss@gmail.com*

**Аннотация.** Осуществлен электрохимический синтез TaC, NbC и Mo<sub>2</sub>C на углеродных волокнах бестоковым переносом в расплавленных солях. Исследованы их электрокаталитические свойства, двойной электрический слой, упругие свойства, устойчивость к окислению.

**Ключевые слова:** электрохимический синтез, бестоковый перенос, карбид тугоплавкого металла, углеродное волокно, электрокатализ, разложение пероксида водорода, двойной электрический слой, емкостная кривая, упругие свойства, микротвердость, устойчивость к окислению.

Высокотемпературный электрохимический синтез функциональных материалов в среде расплавленных солей обладает рядом преимуществ по сравнению с другими наиболее широко распространенными методами синтеза. Так, например, наименьшей пористостью на всех участках сложного по форме изделия обладают синтезированные электрохимическими методами покрытия благодаря протеканию электрохимического процесса во всех местах гетерогенного контакта «электролит-подложка». Такие особенности позволяют использовать электрохимическое осаждение в качестве метода создания защитных покрытий. А получение покрытий на подложках с высокой удельной поверхностью может быть актуальным в катализе и электрокатализе [1].

В данной работе представлены результаты исследования по электрохимическому синтезу карбидов тугоплавких металлов (TaC, NbC и Mo<sub>2</sub>C) на углеродных волокнах марки Карбопон-В-22 методом бестокового переноса в среде расплавленных солей и результаты исследования свойств композитов «карбид тугоплавкого металла – углеродное волокно»: изучение электрокаталитического разложения пероксида водорода, исследование двойного электрического слоя в сульфате натрия и пероксиде водорода, определение модуля Юнга и микротвердости покрытий карбидов тантала и ниобия, а также их устойчивость к окислению.

Метод бестокового переноса электроотрицательного металла Me на более электроположительную подложку через расплавленную смесь солей основан на взаимодействии Me с собственной солью и образовании комплекса этого Me в промежуточной степени окисления, который диспропорционирует на поверхности углеродного волокна с образованием карбида Me и комплекса Me в высшей степени окисления [2]. Солевой расплав состоит из фонового эквимольного NaCl-KCl и Me-содержащей соли в количестве 15-30% мас. от массы смеси NaCl-KCl. На дне стеклоуглеродного тигля марки СУ-2000 находится порошок или стружка тугоплавкого Me, которые взаимодействуют с собственной солью. В качестве металлсодержащих солей были использованы гептафторотанталат калия K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>, гептафторониобат калия K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> и молибдат натрия Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Температурный режим процесса – 850±1°C.

В результате были получены покрытия карбидов тантала и ниобия на поверхности углеродных волокон толщиной порядка 50-250 нм. При синтезе карбидов молибдена на поверхности углеродных волокон образовывались кристаллы с размерами 8-20 мкм.

Первым шагом в приближении к тематике водородной энергетики стало исследование композитных материалов «карбид тугоплавкого металла – углеродное волокно» на наличие

каталитических и электрокаталитических свойств. Было обнаружено, что в реакции разложения пероксида водорода при анодной поляризации композиты TaC/C, NbC/C и Mo<sub>2</sub>C/C ведут себя электрокаталитически активно. На их поверхности образуются пузырьки кислорода, которые собирали в мерном цилиндре. В качестве катода было использовано углеродное волокно без покрытий. Измерения скорости накопления газообразного кислорода проводили при различных температурах от 20 до 80°C для расчета энергии активации процесса. В исследовании были также использованы традиционные платиновый и медный катализаторы для сравнения их электрокаталитической активности с карбидами тугоплавких металлов. Было установлено, что скорость реакции разложения пероксида водорода увеличивается в следующем ряду: Mo<sub>2</sub>C < TaC < Pt < Cu < NbC [3].

Продолжением исследования кинетики электрокаталитических реакций разложения пероксида водорода на поверхности композитных материалов TaC/C, NbC/C и Mo<sub>2</sub>C/C являлось изучение структуры двойного электрического слоя, образующегося на поверхности электродных материалов. Ведь для протекания процесса на электроде необходимо, чтобы ион прошел через двойной электрический слой либо из раствора к электроду, либо в обратном направлении. При этом ион будет испытывать влияние электрического поля, зависящее от строения двойного слоя.

Исследование двойного электрического слоя методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне потенциалов на поверхности композиционных материалов карбидов тантала TaC/C, ниобия NbC/C и молибдена Mo<sub>2</sub>C/C было проведено в 1 М растворе сульфата натрия и в растворе пероксида водорода.

Построенные емкостные кривые показали нормальные значения емкости в растворе индифферентного сульфата натрия и крайне низкие значения емкости в растворе пероксида водорода, что связано с протеканием электродной реакции разложения пероксида водорода [4]. Уменьшение емкости двойного слоя указывает на снижение энергии активации и увеличение скорости реакции. С наибольшей скоростью разложение пероксида водорода протекает на поверхности композиционного материала NbC/C.

Особую сложность представляет экспериментальное измерение упругих свойств покрытий на объектах микронных размеров. Для композиционных материалов TaC/C и NbC/C были проведены исследования упругих свойств контактным способом с помощью сканирующего зондового микроскопа, обладающего высокой изгибной жесткостью кантилевера ( $k_0 \sim 10^4 - 10^5$  Н·м), с собственной резонансной частотой  $f_0$  колебаний зонда 12 кГц [5, 6]. Игла представляла собой трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине  $\sim 60^\circ$ , радиус закругления острия составляет  $\sim 100$  нм. Были построены кривые нагружения в различных точках волокон с покрытиями. Диапазон частот для кривых подвода варьировался от 500 до 1100 Гц. В результате были определены величины модуля Юнга и микротвердости покрытий карбида тантала и карбида ниобия на углеродных волокнах марки Карбопон-В-22, которые совпадают с табличными данными.

Было установлено, что жаропрочность и устойчивость к окислению углеродных волокон с покрытиями карбидов тантала и ниобия увеличивается вплоть до температуры 700°C, тогда как убыль массы углеродного волокна без покрытия в муфельной печи на воздухе начинается при  $\sim 350^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. A. Goti, F. Cardona, in *Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes*, P. Tundo and V. Esposito, Editors, p. 191, Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series, Series C: Environmental Security, 2008.
2. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
3. V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov, Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *Journal of The Electrochemical Society*, V. 168, 2021, 122501.
4. M.S. Romaniuk, V.S. Dolmatov and E.V. Kirillova, Creation of Composite Materials "Refractory Metal Carbide – Carbon Fiber" in Molten Salts and Study Their Electrical Double Layer in Hydrogen Peroxide and Sodium Sulfate Solutions // *ECS Transactions*, V. 109, Iss. 14, 2022, P. 257.

5. Гоголинский К.В., Решетов В.Н. //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 64. №6. С. 30.  
6. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. Пер. с англ. /Под ред. Г.С. Шапиро. 2-е изд. М.: Наука, 1979. 560 с.

УДК 539.213.2

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $TiO_2$ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

Жомин Г.М., Кондратьев А.В., Архипин А.С., Успенская И.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
georgy.zhomin@mail.ru

**Аннотация.** Описана температурная зависимость вязкости стекла и расплава  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  с помощью различных моделей, в том числе теории конфигурационной энтропии. Проведено сравнение физико-химических свойств стекла  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  и стекол с добавкой  $TiO_2$ .

**Ключевые слова:** теплоёмкость, вязкость, конфигурационная энтропия, алюминат кальция, стекло.

Стекло – аморфное состояние вещества, отличающееся рядом физических и химических свойств, нехарактерных кристаллическим фазам, благодаря которым стёкла находят широкое применение в различных сферах науки и техники. Система  $CaO-Al_2O_3-TiO_2$  является одной из основных несиликатных систем, важных как с точки зрения фундаментальной науки (например, геохимии), так и с практической стороны (например, в строительной промышленности). Тем не менее, физико-химические свойства стёкол в системах  $CaO-Al_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-TiO_2$  изучены недостаточно. В литературе были найдены термодинамические свойства только для составов  $CaAl_2O_4$  и  $Ca_3Al_2O_6$ : для первого известна энтальпия образования из оксидов, а для второго измерена низкотемпературная теплоёмкость. Из всех соединений в системе  $CaO-Al_2O_3$  наиболее низкой температурой плавления обладает фаза  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , что упрощает процесс получения стекла на ее основе. Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния добавки  $TiO_2$  на физико-химические свойства аморфного  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  (C12A7). В частности, в работе исследованы температурные зависимости изобарной теплоемкости и вязкости стеклообразной матрицы состава  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  с добавлением 5 и 10 масс. %  $TiO_2$  (C12A7+5T и C12A7+10T соответственно).

Для измерения теплоёмкости стекла состава C12A7 использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводились в атмосфере аргона в температурном интервале 340 – 830 К. Ранее была получена зависимость теплоёмкости стекла этого же состава в диапазоне 10 – 350 К методом адиабатической калориметрии [1]. В интервале 340 – 350 К результаты адиабатической калориметрии и ДСК совпадают в пределах ошибки эксперимента. Полученная зависимость теплоёмкости в интервале температур 10 – 830 К была аппроксимирована суммой функций Планка-Эйнштейна. В низкотемпературной области (10 – 350 К) ошибка модели не превышает погрешность эксперимента, в высокотемпературной области (350 – 830 К) наблюдается систематическое завышение теплоёмкости.

В литературе были найдены экспериментальные данные вязкости стекла и расплава C12A7 при различных температурах, однако не было представлено функциональной зависимости, позволяющей её описать. В данной работе вязкость C12A7 в широком температурном интервале (от расплава до стекла) была описана при помощи модели конфигурационной энтропии с постоянной конфигурационной теплоемкостью Адама-Гиббса (АГ), ее линейной по температуре модификацией Рише, эмпирической модели Фогеля-Фулчера-Тамманна (ФФТ), моделей Уотертон-Мауро-Юэ-Эллисон-Гупта-Аллен (УМЮЭГА), Коэна-Греста (КГ) и Аврамова-Мильчева (АМ) [2]. При этом модель АМ дала большую ошибку в низкотемпературной области, чем остальные, а модели Рише и КГ

являются четырёхпараметрическими, когда другие модели содержат всего три параметра. Таким образом было показано, что трехпараметрические модели АГ, ФФТ и УМЮЭГА дают лучшее описание зависимости вязкости от температуры, однако все они демонстрируют систематическое отклонение от экспериментальных данных.

Дополнительно изменение вязкости с температурой было описано при помощи теории конфигурационной энтропии Адама-Гиббса со следующей зависимостью конфигурационной энтропии (индекс  $l$  относится к жидкой фазе, индекс  $g$  – к стеклообразной,  $T_g$  – температура стеклования) [3]:

$$\lg \eta = \lg \eta_{\infty} + \frac{A}{T S_{conf}(T)}, \quad S_{conf}(T) = S_l(T) - (S_g(T_g) - S_g(0)) - c_{p,g}(T_g) \ln \frac{T}{T_g}$$

Необходимая для моделирования зависимость энтропии жидкой фазы от температуры была найдена в литературе [4]. Ошибка данной модели сопоставима с ошибками моделей, использованных ранее, при этом учёт теплоёмкости и приращения энтропии при температуре стеклования в использованном выражении для вязкости позволил также проводить сравнение с экспериментальной зависимостью теплоёмкости стекла от температуры.

Для выявления влияния добавки  $\text{TiO}_2$  на физико-химические свойства стекла С12А7 в настоящей работе были измерены теплоёмкость, вязкость и температура стеклования стекла с добавкой оксида титана (IV). Методом ДСК нами были определены как термодинамические свойства С12А7+5Т и С12А7+10Т (изобарная теплоёмкость в температурном диапазоне 340 – 830 К), так и динамические свойства (температура стеклования). Также была измерена низкотемпературная (около температуры стеклования) вязкость образца С12А7+5Т с помощью экспериментальной установки, в которой скорость деформации образца измеряется как функция приложенного постоянного напряжения при фиксированной температуре.

Полученная зависимость вязкости от температуры была аппроксимирована при помощи описанных выше моделей. Обнаружено, что значения теплоёмкости образцов с добавкой и без добавки  $\text{TiO}_2$  совпадают в пределах ошибки эксперимента. При этом вязкость С12А7+5Т более чем на порядок ниже, чем у С12А7, а температура стеклования уменьшается на ~15 К при увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  на 5 масс. %. Вязкость С12А7+5Т и С12А7+10Т была также оценена из модели конфигурационной энтропии.

Таким образом, в данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 340 – 830 К измерена теплоёмкость стекла состава  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , фазовых переходов не выявлено. Также описана зависимость вязкости стекла и расплава  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  от температуры при помощи различных моделей, в частности теории конфигурационной энтропии. Эта теория позволила дополнительно провести сравнение с экспериментально измеренной теплоёмкостью стекла. Для выявления влияния добавки оксида титана (IV) на физико-химические свойства стекол на основе  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  измерены теплоёмкость, вязкость и температура стеклования образцов с добавлением 5 и 10 масс. %  $\text{TiO}_2$ . Зависимость вязкости от температуры описана при помощи различных моделей. Показано, что значения теплоемкостей исследуемых стёкол совпадают в пределах ошибки эксперимента, а вязкость и температура стеклования уменьшаются при добавлении  $\text{TiO}_2$ .

### Литература:

1. Arkhipin A.S., Pisch A., Zhomin G.M., et al. // Thermodynamic properties of selected glasses in the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  system // Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. V. 603. P. 1-9.
2. Musgraves D., Hu J., Calvez L. Springer Handbook of Glass. Cham: Springer, 2019. 1841 pp.
3. Stebbins J., McMillan P., Dingwell D. Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts. Berlin, Boston: De Gruyter, 1995. 616 pp.

4. Hallstedl, B. Assessment of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Journal of the American Ceramic Society. 1990. V. 73. №. 1. P. 15–23.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.*

УДК 546.06

### СИНИЙ ПИГМЕНТ (Zn,Cu)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Зайцева Н.А.<sup>1,2</sup>, Иванова И.И.<sup>1</sup>, Самигуллина Р.Ф.<sup>1</sup>, Красненко Т.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

natalzay@yandex.ru

**Аннотация.** Цвет Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> определяется зарядовым состоянием меди. При температурах синтеза ниже 900°C вся медь находится в структуре в состоянии Cu<sup>2+</sup>. Более высокие температуры переводят часть меди в состояние Cu<sup>+</sup>, меняя окраску с циановой на сиреневую.

**Ключевые слова:** пигмент, виллемит, твердый раствор

Твердые растворы замещения на основе виллемита Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> находят применение как керамические пигменты благодаря химической, термической и радиационной устойчивости виллемитной матрицы и ее толерантности к различным ионам-допантам. Наиболее изучен твердый раствор Zn<sub>2-2x</sub>Co<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub>, известный как синий пигмент «кобальт спектральный» [1]. Твердые растворы Zn<sub>2-2x</sub>M<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> (M=Ni, Cu), также перспективны в качестве пигментов, однако для них часто возникают разногласия при обсуждении цвета образцов. Для силикатов никеля-цинка нами установлено [2], что при золь-гель синтезе образцы Zn<sub>2-2x</sub>Ni<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> могут быть желтого или зеленого цвета на промежуточных стадиях синтеза, при достижении однофазности они становятся синими (очаровательный цвет незабудки). Финальный отжиг выполнен при 1000-1050°C. Цвет однофазных образцов Zn<sub>2-2x</sub>Ni<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub>, полученных высокотемпературным керамическим синтезом (отжиг при 1250-1280°C), полностью совпадает с цветом образцов при золь-гель синтезе для одинакового содержания никеля x.

Образцы твердого раствора Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> были синтезированы как методами «мягкой химии» [3], так и по стандартной керамической технологии [4]. Последовательность фазообразования и морфология продуктов «мягкого» синтеза определяются особенностями стартовых растворов: агломераты образцов Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub>, полученных золь-гель методом, состоят из пластин размером до 2 мкм, а образцов, полученных методом соосаждения, состоят из монодисперсных трехмерных округлых слегка вытянутых частиц размером 100 – 200 нм. Показано [3], что различия в зеленовато-голубых (циановых) оттенках образцов Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub>, полученных методами «мягкой химии» (финальный отжиг при 800°C), зависят только от морфологии и размеров частиц. Полученные при твердофазном синтезе (длительный отжиг смеси простых оксидов при 1000-1020°C) образцы Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> имеют сиренево-голубую окраску [4]. В чем же может быть причина такого цветового различия?

На примере твердых растворов Zn<sub>2-2x</sub>M<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> (M=Mn, V) [5], было установлено, что переходные металлы-допанты в структуре виллемита могут находиться одновременно в двух или трёх различных зарядовых состояниях. Поскольку для простого оксида CuO характерен переход в Cu<sub>2</sub>O при 1030°C, можно предположить, что разница в окраске полученных разными методами образцов Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>2x</sub>SiO<sub>4</sub> связана с переходом части ионов Cu<sup>2+</sup> в Cu<sup>+</sup> в структуре виллемита при температурах ~1000°C.

Для проверки этого предположения однофазный образец Zn<sub>1.85</sub>Cu<sub>0.15</sub>SiO<sub>4</sub>, полученный золь-гель методом, дополнительно отожгли при 1000°C в течение двух часов. Цвет образца после отжига аналогичен цвету образцов, полученных керамическим методом, рентгенофазовый анализ свидетельствует о неизменности фазы виллемита.

Сравнительный анализ спектров UV-Vis образцов состава  $Zn_{1.85}Cu_{0.15}SiO_4$ , полученных твердофазным методом (образец 1) и золь-гель методами при различной температуре термообработки (образец 2 при 800°C и образец 3 при 1000°C) показал, что на спектрах всех трёх образцов наблюдаются полосы поглощения 426 и 778 нм. Эти полосы относятся к переходам  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  и  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  ионов  $Cu^{2+}$  в тетраэдрической координации. В спектрах поглощения образцов 1 и 3 наблюдаются дополнительные полосы поглощения ~550 нм, соответствующие ионам  $Cu^+$ .

Изменение зарядового состояния ионов меди в структуре виллемита при нагревании ожидаемо сопровождается выходом кислорода в газовую фазу. Результаты синхронного термического анализа и масс-спектроскопических исследований образца 2 показали, что потеря массы наблюдается в температурном интервале 900-1000°C. Согласно результатам масс-спектрометрического анализа, в указанном интервале температур происходит выход кислорода в газовую фазу из структуры виллемита, который сопровождается эндотермическим эффектом.

Таким образом, причиной изменения цианового цвета твердого раствора типа замещения  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  при нагревании до 900-1000°C является изменение зарядового состояния части ионов  $Cu^{2+}$  до  $Cu^+$  в структуре виллемита и переход твердого раствора изовалентного замещения в твердый раствор типа замещения-вычитания  $Zn_{2-2x}Cu^{2+}_{2x-2\delta}Cu^+_{\delta}SiO_4$ .

### Литература:

1. Pisareva S. A Note on Cobalt Spectral // Studies in Conservation. 2005. V. 50. № 3. P. 190-192
2. Иванова И.В., Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., и др. Синтез, кристаллохимические, термические и спектроскопические свойства твердого раствора  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1331-1337.
3. Rotemel M.V., Samigullina R.F., Ivanova I.V., et al. Synthesis of the  $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$  pigment via the sol-gel and coprecipitation methods // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2021. V. 100. № 3. P. 404-413.
4. Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Иванова И.В., и др. Синтез, кристаллохимические и термические свойства твердого раствора  $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$  со структурой виллемита // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 3-8.
5. Зайцева Н.А., Онуфриева Т.А., Самигуллина Р.Ф., и др. Определение зарядовых состояний допанта в матрице  $Zn_2SiO_4$  // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы -2018. Термодинамика и материаловедение» 2018. С. 58.

*Работа выполнена при поддержке и в соответствии с ГЗ и НИР ИХТТ УрО РАН*

УДК 666.9:544.427

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-СИНТЕЗНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ

Артамонова О.В., Закатов А.Б.

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия*  
ol\_artam@rambler.ru

**Аннотация.** Исследованы и количественно оценены кинетические характеристики процесса формирования гидротермально-синтезной системы твердения в зависимости от технологических факторов: степени дисперсности кремнеземистого компонента, температуры и продолжительность автоклавирования.

**Ключевые слова:** гидротермально-синтезные системы твердения, силикатный ячеистый бетон, технологические факторы, кинетические характеристики.

В настоящее время оптимальная цементация твердой фазы силикатного ячеистого бетона достигается, с одной стороны, выбором соответствующего состава сырьевой шихты с максимальной пространственной однородностью распределения структурных элементов

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

материала. Это реализуется при совместном помолу исходных компонентов, гомогенизацией смеси и назначением режимов перемешивания составляющих раствора. С другой стороны, выбор соответствующих значений водо-твердого отношения и управления процессами формирования сырца, должны сочетаться с рациональными характеристиками минералогического состава, морфологии и степени дисперсности цементирующего вещества. Это в итоге позволит сформировать рациональную структуру микро- и макропористости получаемого материала. Изменение соотношения разновидностей новообразований по их минералогии, морфологии и размера кристаллов в сростке цементирующего вещества дает возможности регулирования в широких пределах прочностных и деформативных свойств, а также показателей стабильности качества силикатных автоклавных материалов во времени в условиях эксплуатации строительных конструкций из них [1, 2].

Обеспечение требуемых параметров структуры цементирующего вещества для условий применения оптимальных составов сырьевой шихты (по дисперсности кремнеземистого компонента, соотношению щелочной и кислотной составляющих, содержанию добавок минеральных веществ) будет определяться выбором режимов гидротермального синтеза – температуры, скорости подвода тепла, продолжительности стадий автоклавной обработки.

Развитие гидротермального синтеза цементирующего вещества как гетерогенного физико-химического процесса взаимодействия исходных компонентов и образования новой фазы находится под лимитирующим влиянием скорости собственно химического взаимодействия и скорости диффузии реагирующих веществ в зону их взаимодействия. От соотношения лимитирующего влияния кинетической и диффузионной составляющих процесса зависит его общая скорость и энергетика протекания процесса. Управление этим соотношением обеспечивается регулированием системы структурообразующих технологических факторов на предшествующих этапах технологии – степени измельчения кремнеземистого компонента (его удельной поверхности и активности поверхности), и непосредственно на этапе автоклавной обработки (температуры, скорости подвода теплоты, продолжительности теплового воздействия).

Экспериментальные данные (таблица) подтверждают, что с кинетической точки зрения для каждого значения удельной площади и удельной активности поверхности кремнеземистого компонента ( $S_{\text{КК}}$ ) существует оптимальная область значений температуры, при которой достигаются максимально возможные значения скорости процесса накопления цементирующих веществ. В таблице представлены данные, отражающие величины температурного коэффициента скорости реакции формирования цементирующей связки для смесей с исходной удельной площадью поверхности молотого кварцевого песка 100, 200, 300, 400 и 500 м<sup>2</sup>/кг.

Таблица. Зависимость температурного коэффициента скорости реакции в новообразованиях в смесях с различной степенью измельчения кремнеземистого компонента ( $S_{\text{КК}}$ ) от температуры автоклавной обработки

$S_{\text{КК}}$ , м <sup>2</sup> /кг	Коэффициент скорости реакции ( $\alpha$ ) при температуре автоклавной обработке ( $t_{\text{авт}}$ )						
	139	148	156,5	168	179	187	197
100	1,2	1,4	1,9	2,4	2,4	1,2	0,5
200	1,2	1,3	1,5	1,8	2,0	0,7	0,7
300	1,3	1,3	1,7	1,8	1,3	0,9	0,6
400	1,2	1,3	1,6	1,3	1,1	0,8	0,7
500	1,2	1,3	1,6	1,2	0,7	0,8	1,0

С повышением температуры автоклавирования скорость диффузии оказывается лимитирующим фактором, поскольку скорость собственно химического взаимодействия возрастает с повышением температуры быстрее, чем скорость диффузии. В итоге реакция переходит в область всё более сильного диффузионного контроля. Имеет место усиление блокирования поверхности зёрен кремнезёмистого компонента новообразованиями по мере повышения его удельной площади поверхности и температуры автоклавной обработки, ускоряющих синтез первых порций новообразований, кристаллизующихся на зёрнах кремнезёмистого компонента. Фактор блокирования, ведущий к росту лимитирующего влияния диффузионной составляющей гетерогенного процесса синтеза, может давать снижение величины температурного коэффициента скорости синтеза в  $3 \div 5$  раз по отношению к предельно достижимым его значениям при оптимальных условиях.

Результаты исследования эволюции минералогического состава, его модифицирования, свидетельствуют о том, что ускорение процесса синтеза цементирующих веществ посредством повышения степени измельчения кремнезёмистого компонента в интервале значений его удельной поверхности  $50 - 200 \text{ м}^2/\text{кг}$  сдвигает границу начала образования гидросиликатов кальция в область пониженных значений температур. Но вместе с тем обнаружено, что при удельной поверхности кремнезёмистого компонента свыше  $300 \text{ м}^2/\text{кг}$  наблюдается уже замедление процесса образования гидросиликатов кальция тоберморитовой группы. Совместное действие температуры и степени измельчения кремнезёмистого компонента находится в закономерной связи, но характеризуется неоднозначностью и противоречивостью. Так, скорость накопления цементирующих веществ в расчёте на  $\text{м}^2$  поверхности частиц кремнезёмистого компонента в интервале значений его удельной поверхности  $100 - 500 \text{ м}^2/\text{кг}$  увеличивается при температуре  $156,5 \text{ }^\circ\text{C}$  в  $5 - 6$  раз, а при температуре  $197 \text{ }^\circ\text{C}$  она уже уменьшается почти в 2 раза. И связано это именно с эффектом блокирования поверхности зёрен кремнезёмистого компонента быстро возникающими новообразованиями, то есть проявлением диффузионного контроля. Для более эффективной реализации энергии, затрачиваемой на создание дополнительной поверхности частиц кварцевого песка, целесообразно исходить из требования кинетического соответствия степени измельчения кремнезёмистого компонента и принимаемой температуры автоклавной обработки.

Таким образом, управление соотношением кинетической и диффузионной составляющих процесса обеспечивается регулированием системы структурообразующих технологических факторов: на подготовительных этапах технологии, то есть регулированием параметров системы сложения; непосредственно на этапе гидротермального синтеза (температуры, скорости подвода тепла, продолжительности теплового воздействия).

### Литература:

1. Чернышов Е.М. Закономерности развития структуры автоклавных материалов // Строительные материалы. 1982. № 11. С. 28 – 31.
2. Чернышов Е.М., Попов В.А., Артамонова О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 5. Эффективное микро-, наномодифицирование систем гидротермально-синтезного твердения и структуры силикатного камня (критерии и условия) // Строительные материалы. 2016. № 9. С. 38-46.

УДК 544.64

## ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

Закирьянов П.О., Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю., Середа В.В., Малышкин Д.А.,  
Мазурин М.О.

*ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
г. Екатеринбург, Россия  
petr.zakirianov@urfu.ru*

**Аннотация.** Данная работа посвящена изучению методом релаксации общей электропроводности химической диффузии и поверхностного обмена кобальтитов празеодима-бария, легированных железом,  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$ ), со структурой двойного перовскита.

**Ключевые слова:** двойные перовскиты, диффузия, поверхностный обмен.

Исследуемые соединения были синтезированы глицерин-нитратным методом. Методом рентгенофазового анализа установлена однофазность полученных соединений, а их кристаллическая структура исследована методом рентгеновской дифракции *in situ* в следующих диапазонах температур и парциальных давлений кислорода:  $25 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 1000$  и  $10^{-4} \leq p\text{O}_2 / \text{атм} \leq 0.21$ . В результате определены границы областей существования ромбической и тетрагональной полиморфных модификаций и рассчитаны значения коэффициентов термического расширения исследуемых оксидных материалов. Показано, что для всех исследованных образцов при определённых условиях ( $T$  и  $p\text{O}_2$ ) характерен фазовый переход между ромбической (пр. гр.  $\text{Pmmm}$ ) и тетрагональной (пр. гр.  $\text{P4/mmm}$ ) модификациями, причём увеличение степени легирования железом приводит к понижению температуры и величины кислородной нестехиометрии, отвечающих указанному переходу (см. таблицу 1).

Таблица 1. Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия в  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

x	0		0.2		0.4		0.6	
$\lg(p\text{O}_2/\text{атм})$	-3.00		-4.00					
T, °C	$\delta$	Пространственная группа						
300	0.34	Pmmm [1]	0.30	Pmmm	0.26	Pmmm	0.18	P4/mmm
400	0.42		0.37		0.33		0.26	
500	0.47		0.43	P4/mmm	0.39	P4/mmm	0.32	
600	0.55	P4/mmm [1]	0.49		0.45		0.38	

Методом термогравиметрического анализа определены значения кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в оксидах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$ ) в диапазоне температур 400–1000 °C и парциальных давлений кислорода  $3.9 \cdot 10^{-3} - 0.23$  атм. Выполнен модельный анализ дефектной структуры исследуемых соединений и определены термодинамические параметры основных реакций образования точечных дефектов. Впервые предложена модель дефектной структуры, учитывающая энергетическую неоднородность кислородной подрешётки допированных образцов, определены значения термодинамического фактора,  $\gamma$ .

Методом релаксации общей электропроводности определены значения коэффициентов химической диффузии ( $D_{\text{хим}}$ ) и констант поверхностного обмена ( $K_{\text{хим}}$ ) оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6$ ) в диапазоне температур 600–1000 °C и парциальных давлений кислорода  $1.4 \cdot 10^{-3} - 0.21$  атм. На этой основе с учетом природы

доминирующей разупорядоченности структуры исследуемых оксидов были рассчитаны значения коэффициентов самодиффузии кислорода ( $D_O$ ) и констант поверхностного обмена кислородом ( $k$ ).

Установлено, что коэффициент химической диффузии кислорода во всех исследуемых оксидах возрастает с температурой и практически не зависит от парциального давления кислорода в окружающей газовой атмосфере и кислородной нестехиометрии образца. То же самое характерно и для коэффициента самодиффузии кислорода.

Химическая константа обмена кислородом также увеличивается с ростом температуры и изменяется пропорционально  $pO_2^{1/2}$ . С увеличением степени легирования железом коэффициент самодиффузии кислорода в оксидах  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0-0.6$ ) увеличивается при температурах ниже  $800^\circ C$ . При более высоких температурах коэффициент самодиффузии кислорода практически не зависит от количества допанта. Результаты модельного анализа дефектной структуры исследованных оксидов показывают, что наблюдаемое изменение коэффициента самодиффузии кислорода с количеством допанта может быть объяснено изменением концентрации кислородных вакансий, образующихся вне слоёв, содержащих редкоземельный элемент.

Установлено, что константа поверхностного обмена кислородом оксидов  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  ( $x = 0-0.6$ ) снижается при увеличении количества допанта во всем исследованном диапазоне температур.

### Литература:

1. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Zuev A.Yu. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of the double perovskites  $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$  // Dalton Trans. - 2012. DOI: 10.1039/C4DT00847B

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №22-23-00834.*

УДК 666.016.2:616-77

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Na_2SiO_3 - Ca_3(PO_4)_2$

Каймонов М.Р., Сафронова Т.В.

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

*M.R.Kaimonov@yandex.ru*

**Аннотация.** В работе исследована эволюция фазового состава при нагревании в неравновесных условиях на примере модельной порошковой квазибинарной системы  $Ca_3(PO_4)_2-Na_2SiO_3$ , а также свойства полученных композиционных керамических материалов. Установлено, что представленные фазы по литературным данным относятся к биосовместимым.

**Ключевые слова:** порошковые смеси, трикальцийфосфат, силикат натрия, керамика.

В современном мире возрастает спрос на биосовместимые материалы. Первые исследования в области биосовместимой керамики были проведены Л. Л. Хенчем в системе  $Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$ . Это исследование положило начало разработке стеклокерамики в данной системе, а также применению таких материалов в производстве костных имплантатов. Наиболее известный материал в данной системе – биостекло *Bioglass 45S5*, показывающий способность связываться как с мягкими тканями, так и с костной тканью в испытаниях *in vivo*, обладает низкими механическими характеристиками, ограничивающими область его применения [1]. Улучшить механические свойства возможно путем кристаллизации стекла (расстекловывание биостекол), однако есть и альтернативные, более выгодные подходы получения керамики или стеклокерамики в системе  $Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$  [2, 3]: использование композитов на основе кальцийфосфатного наполнителя и водного

раствора силиката натрия, использование порошков-прекурсоров, синтезированных из смешано-анионных растворов. С другой стороны, очень мало уделено внимание получению и исследованию свойств керамических материалов в квазибинарных системах, например,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , входящих в систему  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . Таким образом, целью данного исследования являлось получение биосовместимой керамики в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  на основе порошковых смесей, включающих  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , для создания костных имплантов.

В работе были подготовлены порошковые смеси с различным мольным соотношением, включающие порошок трикальцийфосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и пентагидрат силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . ТКФ был получен при термической обработке ( $1000^\circ\text{C}$ , 2 ч) порошка, синтезированного из водных растворов ацетата кальция и гидрофосфат аммония. Гомогенизацию порошков  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  проводили в агатовой ступке при помощи пестика в среде ацетона с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 24 ч. После сушки полученные смеси порошков пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм. Гомогенизированные порошки отпрессовывались в таблетки с диаметром 12 мм, которые затем подвергались термической обработке в интервале температур  $500 - 1100^\circ\text{C}$  с шагом в  $100^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) как порошковых смесей, так и образцов после термообработки проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Порошковые смеси также анализировали методом инфракрасной спектроскопии с помощью спектрометра Spectrum Three FTIR (Perkin Elmer, Уолтем, МА, USA) в режиме ослабленного полного отражения в диапазоне волновых чисел  $520-4000 \text{ см}^{-1}$  с универсальной приставкой НПВО (алмаз/кристалл KRS-5). Микроструктуру порошковых смесей и керамики после термообработки исследовали на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник).

По данным РФА и ИК-спектроскопии, гомогенизированные порошки демонстрируют отсутствие химического взаимодействия между компонентами на стадии гомогенизации и сушки.

По данным РФА, химическое взаимодействие между  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  наблюдается уже при температуре  $500^\circ\text{C}$ : формируются преимущественно двойные фосфаты натрия-кальция ( $\text{NaCaPO}_4$ ) и двойные силикаты натрия-кальция ( $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ ). Увеличение температуры до  $1100^\circ\text{C}$  приводит к спеканию порошковых смесей и формированию композиционных керамических материалов (Рис. 1). Фазы, представленные в полученных композиционных керамических материалов, по литературным данным, относятся к биосовместимым. Плотность керамических образцов при содержании ТКФ 80 и 60 моль.% лежит в интервале  $1.75 - 1.8 \text{ г/см}^3$ , а линейная усадка составляет  $\approx 6 - 8\%$ . С уменьшением содержания ТКФ до 40 и 20 моль.%, уменьшается плотность образцов до  $1.45 - 1.5 \text{ г/см}^3$ , при этом значения линейной усадки не превышают 15%.

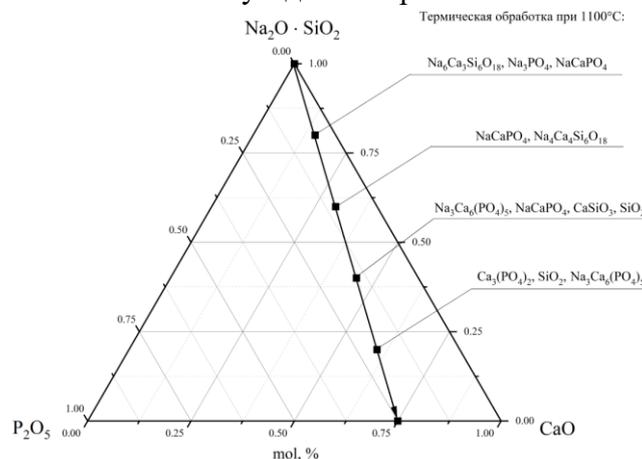


Рис. 1. Фазовый состав гомогенизированных порошков с различным мольным соотношением  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  после термообработки при  $1100^\circ\text{C}$ .

Формирование двойных фосфатов натрия-кальция и двойных силикатов натрия-кальция зависит от содержания ТКФ: с ростом содержания ТКФ формируются преимущественно двойные фосфаты натрия-кальция ( $\beta$ - $\text{NaCaPO}_4$  и/или  $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ ). Термическая усадка керамических образцов пропорциональна исходному количеству силиката натрия в порошковых системах: линейная усадка керамических образцов при содержании ТКФ 80 и 60 моль. % составляет  $\approx 6$ -8 %, при содержании ТКФ 40 и 20 моль. % линейная усадка не превышает 15%.

### Литература:

1. Hench L.L. Bioceramics: From Concept to Clinic // Journal of the American Ceramic Society. 1991. V. 74. P. 1487–1510.
2. Kaimonov M., Safronova T., Shatalova T., Filippov Y., Tikhomirova I., Sergeev N. Composite Ceramics in the  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{CaO}$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{P}_2\text{O}_5$  System Obtained from Pastes including Hydroxyapatite and an Aqueous Solution of Sodium Silicate // *Ceramics*. 2022. V. 5. №. 3. P. 550-561.
3. Golubchikov D., Safronova T.V., Nemygina E., Shatalova T.B., Tikhomirova I.N., Roslyakov I.V., Khayrutdinova D., Platonov V., Boytsova O., Kaimonov M., Firsov D.A., Lyssenko K.A.. Powder Synthesized from Aqueous Solution of Calcium Nitrate and Mixed-Anionic Solution of Orthophosphate and Silicate Anions for Bioceramics Production // *Coatings*. 2023. V. 13. №. 2. P. 374.

УДК 544.228; 546.723–31; 546.11

### ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ГЕМАТИТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кирик Н.П.<sup>1</sup>, Рабчевский Е.В.<sup>1</sup>, Соловьев Л.А.<sup>1</sup>, Крылов А.С.<sup>2</sup>, Боронин А.И.<sup>3</sup>, Кощев С.В.<sup>3</sup>, Шишкина Н.Н.<sup>1</sup>, Аншиц А.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
kiriknp@icct.ru

**Аннотация.** Исследовано влияние предварительной высокотемпературной обработки (800–1100 °С)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на текстурные и микроструктурные характеристики, состояние поверхности, реакционную способность решеточного кислорода и активность в окислительном превращении метана.

**Ключевые слова:** гематит, высокотемпературная обработка, реакционная способность.

Оксидные системы на основе гематита, включая руды, благодаря своим физико-химическим свойствам активно исследуются в качестве материалов-носителей кислорода (oxygen carriers) в высокотемпературных циклических (CL) процессах сжигания топлива, газификации углей и биомассы, генерации водорода, парциального окисления метана и др. и катализаторов окислительных процессов и иницилирующих добавок в крекинге тяжелого нефтяного сырья [1-3]. Значительными преимуществами железооксидных систем является высокая емкость по кислороду, возможность модифицирования, высокие значения температуры плавления и механической плотности, низкая стоимость. Для CL-процессов важными характеристиками oxygen carriers наряду с высокотемпературной структурной устойчивостью являются окислительно-восстановительные свойства, т.к. на первой стадии процесса углеродсодержащее сырье окисляется за счет решеточного кислорода oxygen carrier, который на второй стадии регенерируется в потоке окислителя и возвращается в цикл. Показано, что предварительная термическая обработка железооксидных образцов является основным фактором, который влияет на реакционную способность в окислительных процессах и стабильность активности в последовательных redox циклах [2, 4, 5].

В данной работе исследовано влияние предварительной высокотемпературной

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

обработки (800-1100 °С)  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на физико-химические характеристики, включающие текстурные и микроструктурные параметры, состояние поверхности, восстанавливаемость в водороде и каталитические свойства в окислительном превращении метана.

Образцы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были приготовлены из реактива Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (осч 2-4, ТУ 6-09-1418-78) с содержанием основного компонента  $\geq 98.7$  мас. %. Реактив фракционировали, сушили и прессовали в таблетки, которые затем прокаливали при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С в течение 10 ч с последующим охлаждением со скоростью  $\sim 8$  °/мин. Для исследований из спеченных образцов получали фракцию 0.1-0.2 мм. Прокаленные образцы гематита исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии (ЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Восстанавливаемость  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или реакцию способность в окислении водорода, исследовали в процессе температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВH<sub>2</sub>) в интервале 40-900 °С,  $\beta=5^\circ/\text{мин}$ , поток смеси (5%H<sub>2</sub>+95%Ar) 100 см<sup>3</sup>/мин. Каталитическую активность в окислительном превращении метана исследовали в проточной установке со стационарным слоем катализатора при 1023 К, смесь CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:He = 82:9:9 об. %.

Исследование прокаленных образцов гематита рентгенографическим методом показало, что все образцы являются монофазными, представлены фазой  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой корунда. Рентгеновская плотность фазы с увеличением температуры прокаливания монотонно возрастает с 5.2704 до 5.2713 г/см<sup>3</sup>, что свидетельствует о формировании более упорядоченной кристаллической решетки. Анализ текстурных характеристик полученных образцов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что увеличение температуры прокаливания приводит к отжигу также объемных дефектов, что проявляется в снижении удельной поверхности с 2.10 до 0.09 м<sup>2</sup>/г (Таблица) и общего объема пор с  $27.4 \cdot 10^{-4}$  до  $1.6 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г. Установлено, что увеличение температуры предварительного прокаливания монофазных образцов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к существенному снижению способности восстанавливаться водородом в ТПВ процессе, так прокаленный при 1100 °С образец  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинает восстанавливаться на 100 градусов выше и восстановление до металла не завершается при достижении 900 °С [5]. Для выявления влияния предварительного прокаливания образцов гематита на их активность в окислительных процессах превращения углеводородов в проточных условиях была исследована каталитическая активность прокаленных образцов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в окислительном превращении метана.

В Таблице приведены значения начальной и квазистационарной удельной скорости образования продуктов (CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) в присутствии прокаленных образцов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в превращении метана. Видно, что закономерность изменения активности с увеличением температуры прокаливания аналогична изменению реакционной способности решеточного кислорода в окислении водорода, после прокаливания  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °С активность падает почти на 2 порядка.

Таблица. Удельная активность  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленных в интервале 800–1100°С, в окислительном превращении метана

$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Т <sub>пр.</sub> , °С	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	W · 10 <sup>-5</sup> , моль CH <sub>4</sub> /(м <sup>2</sup> ·с) <sup>a</sup>					
		CO <sub>2</sub>		CO		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
		н.	ст.	н.	ст.	н.	ст.
800	2.10	22.40	7.11	1.20	0.20	0.38	0.11
900	0.81	7.00	7.44	0.41	0.32	0.32	0.23
1000	0.21	1.10	0.55	0.09	0.05	0.16	0.10
1100	0.09	0.95	0.08	0.16	0.04	0.40	0.14

<sup>a</sup> н. – начальные значения, ст. – квазистационарные значения

Результаты исследования методами РФЭС и КРС прокаленных образцов  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с учетом их монофазности показали, что существенное различие в удельной каталитической активности в зависимости от температуры прокаливания катализатора обусловлено изменением разупорядочения ближнего порядка в кристаллической решетке  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Литература:

1. Yu Z., Yang Y., Yang S., et al. Iron-based oxygen carriers in chemical looping conversions: A review // Carbon Resour. Convers. 2019. V. 2. P. 23–34.
2. Breault R.W., Yarrington C.S., Weber J.M. The Effect of Thermal Treatment of Hematite Ore for Chemical Looping Combustion of Methane // J. Energy Resour. Technol. 2016. V. 138. P. 042202-1–042202-8.
3. Патент РФ № 2 442 648. Железооксидный катализатор для термолиза тяжелого углеводородного сырья // Аншиц А.Г., Кирик Н.П., Созонова Т.Г., Шаронова О.М. Оpubл. 20.02.2012. Бюл.№5.
4. Shimokawabe M., Furuichi R., Ishii T. Influence of the preparation history of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its reactivity for hydrogen reduction // Thermochim. Acta. 1979. V. 28. N. 2. P.287–305.
5. Kirik N.P., Yumashev V.V., Solovyov L.A., et al. Influence of Temperature and Duration of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Calcination on Reactivity in Hydrogen Oxidation // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2023. V. 16. N.1. P. 66–77.

*Работа выполнена в рамках государственного задания для Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021–0013).*

УДК 666.3.046.44:666.112.7].017

### КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ ВаО-В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СООБЖИГАЕМОЙ КЕРАМИКИ

Костанян А.К., Манукян А.Г., Саргсян К.А., Караханян Г.С., Погосян М.А.

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения  
Армения, Ереван, 0051, ул Аргутяна, II пер., д. 10*

*aram\_kostanyan@yahoo.com*

**Аннотация:** синтезированы и исследованы свойства керамических материалов на основе эвтектики псевдобинарной системы ВаВ<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–ВаSiO<sub>3</sub> и наполнителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для технологии низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC).

**Ключевые слова:** сообжигаемая керамика, диэлектрические свойства, боросиликатное стекло, гексацельзиан.

Развитие комплексных высокочастотных миниатюрных схем для электроники связано с получением подложек по технологии низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (Low Temperature Co-fired Ceramic, LTCC). Важными характеристиками для практических применений такой керамики являются приемлемая относительная диэлектрическая проницаемость, низкие диэлектрические потери, термостабильные диэлектрические свойства, согласованный ТКЛР с другими функциональными материалами, низкая температура спекания (ниже плавления электродных материалов), высокая теплопроводность, химическая совместимость с электродным материалом и др. [1, 2]. В работе приводятся данные по получению и исследованию свойств композиционного материала для LTCC технологии на основе стекла эвтектического состава псевдобинарной системы ВаВ<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – ВаSiO<sub>3</sub> и наполнителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Варку стекла эвтектического состава проводили в платиновом тигле с использованием реактивов ВаСО<sub>3</sub>, Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> марки ч.д.а. в электрической печи сопротивления при температуре 1200°С. Стекло после отливки подвергали мокрому помолу в керамической шаровой мельнице с корундовыми шарами в среде этилового спирта при соотношении Т: Ж = 1: 5 в течение 8 час. Средний размер частиц измельченного стекла составлял 3.5 мкм. Далее в пульпу стекла добавляли расчетное количество порошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки А-16SG (Almatis, Германия) [3] со средним размером частиц 0,4 мкм и перемешивали в течение 6

часов. После фильтрации осадок сушили и путем одноосного прессования при давлении 30 МПа получали образцы для определения электрофизических и механических характеристик керамики. Обжиг образцов проводили в муфельной печи в воздушной атмосфере по режиму: нагрев до температуры 500 °С с выдержкой 60 мин. для выгорания органических добавок и далее до температуры спекания с выдержкой 60 мин.

Стекло эвтектического состава имело следующие параметры: температура стеклования ( $t_g$ ) – 510 °С, температура начала деформации ( $t_{н.д.}$ ) - 555 °С, пикнометрическая плотность – 4,11 г/см<sup>3</sup>, ТКЛР –  $110,0 \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$  в интервале 20-300 °С. На рис.1 приведены рентгенодифракционные спектры образцов керамики, спеченных при 875°С при разных соотношениях компонентов, которые показывают наличие в синтезированных композитах двух кристаллических фаз – корунда и гексагонального цельзиана ( $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). С увеличением количества стекла в составе композиций интенсивность пиков гексацельзиана усиливается, а при массовом соотношении стекло/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  равном 70/30 на диффратограммах присутствие фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  не фиксируется.

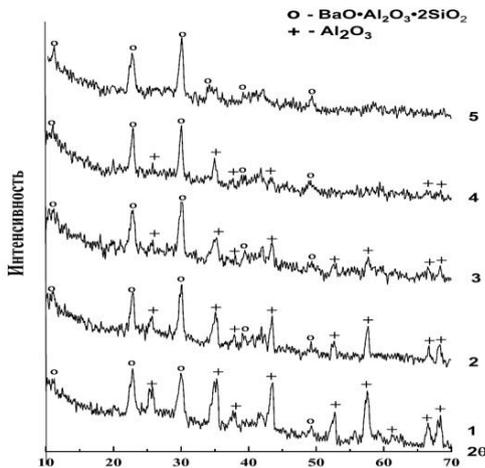


Рис.1. Рентгенодифракционные спектры спеченных образцов керамики с массовым соотношением стекло/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  равным 25/75 (1), 40/60 (2), 55/50 (3), 60/40 (4) и 70/30 (5).

Из рентгенограмм видно, что при спекании происходит взаимодействие размягченного стекла с наполнителем с образованием алюмосиликата бария – состава цельзиана гексагональной модификации, в литературе именуемой гексацельзианом. Следовательно, спекание в данном случае протекает по механизму частично реакционного жидкофазного спекания, а именно, растворение части  $\alpha$ - $Al_2O_3$  в размягченном стекле с образованием новой фазы с дальнейшим выделением этой фазы из насыщенного расплава [4].

Изменение относительной плотности, рассчитанное как отношение кажущейся плотности к истинной показывает, что максимального значения (до 98%) она достигает для образцов с соотношением стекло/ $Al_2O_3$  равным 60/40, а далее значения плотности начинают резко падать. Данное обстоятельство объясняется растворением  $Al_2O_3$  в стекле с изменением состава композиции, так как в этом случае композиция уже состоит из стекла барий-алюмоборосиликатного состава и кристаллической фазы гексацельзиана. Диэлектрическая постоянная ( $\epsilon_r$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) образцов, измеренные при комнатной температуре и частоте 1 МГц, показало, что  $\epsilon_r$  увеличивается с увеличением соотношения стекло/ $Al_2O_3$  (рис 2), причем для всех образцов величина  $tg\delta$  меньше  $1 \cdot 10^{-4}$ . Уменьшение величины  $\epsilon_r$  композиций по сравнению с исходным стеклом и  $\alpha$ - $Al_2O_3$  объясняется образованием фазы гексацельзиана, для которой величина  $\epsilon_r$  по литературным данным [5] равна 6,5-7. Аналогичная картина наблюдается для значений ТКЛР образцов, которые монотонно увеличиваются с увеличением содержания стеклообразной фазы в композите, что вполне закономерно, т.к. ТКЛР исходного стекла имеет наибольшее значение из исходных компонентов керамической композиции. Следует отметить, что до определенного соотношения стекло/ $Al_2O_3$  (~ 50/50) увеличение ТКЛР незначительное, ввиду

образования кристаллической фазы цельзиана, имеющей наименьший коэффициент расширения в составе композиции.

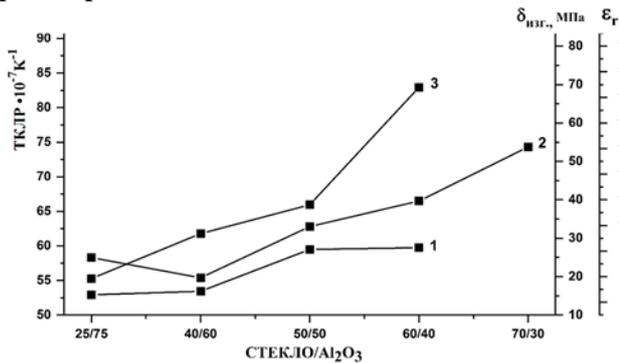


Рис.2. Изменения диэлектрической постоянной  $\epsilon_r$  (1), ТКЛР (2) и прочности на изгиб  $\delta_{изг.}$  (3) композиций от соотношения стекло/  $Al_2O_3$

Из всех исследованных образцов максимальной прочностью на изгиб обладает керамика с исходным соотношением компонентов 60/40, которая составляет 72,5 МПа. Для этих же образцов величины  $\epsilon_r = 9,13$ ,  $tg \delta < 10^{-4}$ , а ТКЛР =  $66,5 \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$ . Исследования показали, что полученный материал не взаимодействует с серебром при спекании.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что композиционный керамический материал, синтезированный на основе эвтектики псевдобинарной системы  $BaV_2O_4 - BaSiO_3$  и порошка  $\alpha-Al_2O_3$  марки А-16SG при массовом соотношении стекла и  $\alpha-Al_2O_3$  равном 60/40 является перспективным материалом для получения подложек, используемых в электронике, для технологии низкотемпературной совместно обжигаемой керамики.

### Литература:

1. Sebastian M. T. and Jantunen H. Low Loss Dielectric Materials for LTCC Applications. Inter. Mater. Rev., 2008, v.53, p.p. 57-90.
2. Sebastian M. T. Wang H., Jantunen H. Low temperature co-fired ceramics with ultra-low sintering temperature: A review. Solid State and Material Science, Volume 20, Issue 3, 2016, p. p.151-170
3. www.almatis.com
4. German R.M., Suri P., Park S.J. - Review: liquid phase sintering. J. Mater. Sci., v. 44, 2009, p.p. 1–39.
5. Савчук Г.К., Петроченко Т.П., Климза А.А. Получение и диэлектрические свойства цельзиановой керамики на основе гексагональной модификации  $BaAl_2Si_2O_8$ . Неорганические материалы, т. 49, № 6, с.674-679

УДК 546.02

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕКСТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ $MoO_3/TiO_2-SiO_2$ ПРИ ИХ ПОЛУЧЕНИИ ТЕМПЛАТНЫМ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДАМИ

Кузнецова С.А., Халипова О.С.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

onm@mail.tsu.ru

**Аннотация.** Получены сферические гранулы  $MoO_3$ , покрытые слоем  $TiO_2-SiO_2$  темплатным и золь-гель методами при температурах 500–700 °С. Показано влияние температуры на текстурирование, дефектность и на преимущественную ориентацию монокристаллов в поликристаллических композитах  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$ .

**Ключевые слова:** текстура поликристаллов, оксид молибдена(VI), композиты  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$

Оксид молибдена (VI) из-за малой ширины запрещенной зоны и высокой концентрации носителей заряда проявляет фотокаталитическую активность по отношению к органическим загрязнителям сточных вод. При УФ-видимом облучении  $MoO_3$  поглощает энергию и возбужденные электроны переносятся на поверхность оксида, участвуют в

окислительно-восстановительных реакциях с адсорбированными молекулами воды и кислорода, образуя радикалы кислорода,  $H_2O_2$  и гидроксильные радикалы. Радикалы вступают в реакцию деградации органических загрязнителей. Образование гетероперехода между  $MoO_3$  и другими оксидами приводит к уменьшению реакции рекомбинации между дырками и электронами. Например, гетероструктура  $MoO_3/TiO_2$  обеспечивает большее количество активных центров на поверхности композита. Связь  $Ti-O-Mo$ , образуемая на границе твердых фаз двух оксидов, способствует разделению электронно-дырочных пар за счет прямого перехода фотогенерированных электронов из валентной зоны  $TiO_2$  в зону проводимости  $MoO_3$  или наоборот [1]. Этот процесс повышает эффективность поглощения света. Формирование гетероструктур осуществляется различными методами: пропитки, золь-гель, электроформованием, темплатным методом и т.д. В качестве исходных материалов используют, в основном, парамолибдат аммония и органические соли титана. Все эти способы требуют термообработки прекурсоров при температурах образования оксидных фаз ( $\geq 400$  °C), когда реализуется в поликристаллических твердых оксидах вынужденная форма роста кристаллитов. Образовавшиеся в процессе высокотемпературного роста кристаллиты оказывают взаимное влияние друг на друга и одновременно образуют поверхности, ограничивающие рост кристаллита в определенных направлениях. Анизотропия физических свойств кристаллических оксидов является известным фактом, но в последнее время появились исследования, в которых замечена анизотропия сорбционных и фотокаталитических свойств поликристаллических оксидов [2]. Поэтому целесообразно изучить влияние температуры на преимущественную ориентацию кристаллической решетки монокристалла в поликристалле. В этой работе были получены поликристаллические композиты по типу ядро-оболочка  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$  комбинированным методом с использованием темплатного и золь-гель методов при 500, 600 и 700 °C с различной предпочтительной ориентацией монокристалла  $MoO_3$ .

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 1) свидетельствуют об образовании в интервале температур 500–700 °C орторомбического оксида молибдена (пр. гр.  $Rnma$ ) в составе композитов  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$ . Параметры элементарной ячейки  $\alpha-MoO_3$  для всех образцов имеют близкие значения ( $a=1386,9\pm 0,2$  пм;  $b = 369,5\pm 0,2$  пм;  $c = 396,1 \pm 0,2$  пм), а значения областей когерентного рассеяния (ОКР) находятся в диапазоне 300–700 Å. Полученный в этих же условиях диоксид титана кристаллизуется в фазе анатаза. Оксид кремния рентгеноамморфен. Коэффициент анизотропии скорости роста кристаллов  $\alpha-MoO_3$  в плоскости (200), рассчитанный как отношение ОКР в направлении плоскости (200) к ОКР в направлении плоскости (400), для всех образцов при увеличении температуры синтеза от 500 до 700 °C возрастает от 0,87 (500 °C) до 1,15 (600 °C) и 1,06 (700 °C).

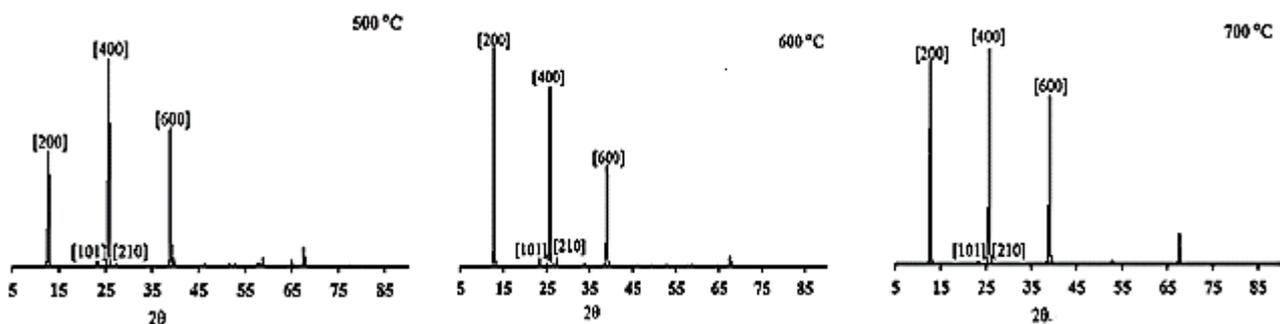


Рис. 1. Рентгенограммы композитов  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$ , полученных при разных температурах

Изменение скорости роста кристаллов в плоскости (100) при повышении температуры их синтеза приводит к формированию текстуры композитов при 600 °C с преимущественной ориентацией кристаллов в плоскости (200), а при 700 °C – в плоскости (400). Данное предположение подтверждается значениями фактора Лотгеринга, представленными в табл. 1.

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Фактор Лотгеринга ( $f(hkl)$ )

(hkl)	Температура синтеза, °C		
	500	600	700
	$f$		
(200)	0,06	0,16	0,11
(400)	0,16	0,21	0,23

Сферы всех композитов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  являются мезопористыми с диаметром пор 19,42–14,34 нм и характеризуются низким значением удельной поверхности (5,8–1,4 м<sup>2</sup>/г). Морфология поверхности образцов, исследованная методом сканирующей электронной микроскопии, представлена на рис. 2.

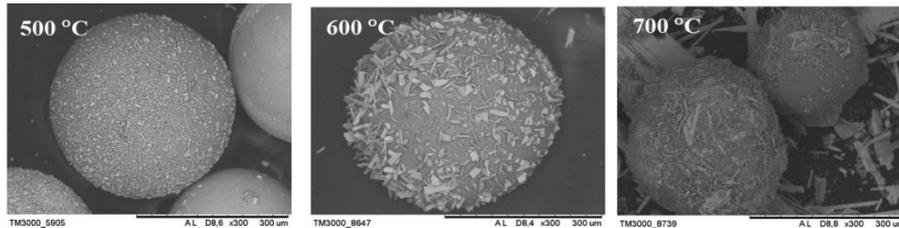


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии образцов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных при разных температурах

Композиты  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученные при 500, 600, 700 °C, имеют сферическую форму диаметром от 200 до 400 мкм. Поверхность сфер (500 °C) представляет собой спеченные агломераты различной формы. Сферы, полученные при 600 °C, на поверхности имеют выступающие частицы в виде пластин. Скорее всего, это пластины, формирующиеся в плоскости (200). Толщина пластин составляет от 0,5 до 1 мкм. Сферы образцов, полученных при 700 °C отличаются от предыдущих тем, что на их поверхности образуются спекшиеся частицы пластинчатой формы различной длины до 1,5 мкм с выраженной слоистостью, проявляющейся в виде террас и ступенек роста, что объясняется преимущественным ростом кристаллов в плоскости (400).

Анализ точечного картирования с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал присутствие элементов Mo, Ti, Si и O. Для всех образцов наблюдается равномерное распределение молибдена и кислорода по всей поверхности. Равномерное распределение титана и кремния по поверхности наблюдается только для образцов, полученных при 500 и 700 °C. В случае образцов, полученных при 600 °C, кремний и титан на поверхности пластин, растущих из сферического агломерата, отсутствуют. Ранее нами было показано [3], что сферы композита, полученного при 500 °C, представляют собой сферический агломерат из триоксида молибдена, покрытый слоем диоксида кремния с диоксидом титана. На основании вышеизложенного следует, что при 600 °C рост пластин  $\text{MoO}_3$  в плоскости (200) приводит к нарушению целостности слоя диоксида титана с диоксидом кремния.

Активные моды в спектрах комбинационного рассеяния подтвердили орторомбическую фазу  $\text{MoO}_3$  (рис. 3).

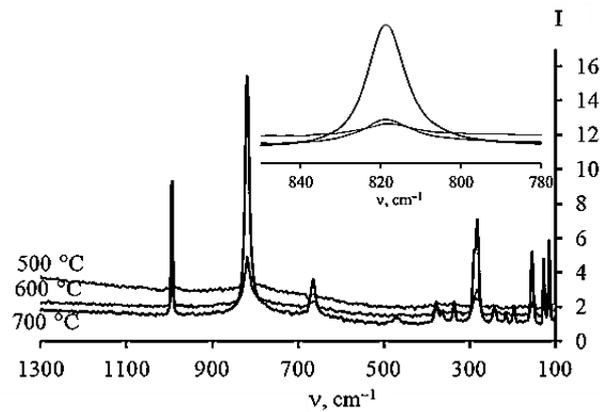


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния композитов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученные при разных температурах

Изменение полной ширины на полувысоте (FWHM) пика при  $819\text{--}820\text{ см}^{-1}$  в образцах свидетельствует о различной дефектности структуры  $\text{MoO}_{3-x}$ . Значение FWHM уменьшается от образца  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ( $500\text{ °C}$ ) к образцу  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ( $700\text{ °C}$ ). Количество кислородных вакансий в структуре  $\text{MoO}_{3-x}$  также уменьшается. Анализ рассчитанных значений кратности и длины связей  $\text{Mo}=\text{O}$  свидетельствует о том, что с повышением температуры синтеза композитов длина связи несколько уменьшается, а кратность увеличивается.

#### Литература:

1. Vincent O.O., Thong Le Ba, Zoltan K., et al. Preparation of  $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$  composite nanofibers by water-based electrospinning process and their application in photocatalysis // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022. V. 147. P. 106699.
2. Chenning Zh., Tetsuo U., Takamasa I. Effect of crystalline orientation on photocatalytic performance for Nb-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles // *Advanced Powder Technology*, 2021. V. 32. P. 4149–4154.
3. Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V., et al. Fabrication of  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  with hollow spherical shape using resin as the template: effect of decomposition of resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. P. 50851.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, (проект № FSWM-2020-0037).*

УДК 546.02

### ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА $\text{MoO}_3$ И $\text{V}_2\text{O}_5$ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТОВ

$\text{MoO}_3(\text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Кузнецова С.А., Халипова О.С.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
onm@mail.tsu.ru*

**Аннотация.** Показано влияние степени текстурирования поликристаллических образцов и предпочтительной ориентации кристаллов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , имеющих слоистую структуру, на морфологию поверхности сферических композитов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , где сферы  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  покрыты  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

**Ключевые слова:** текстурирование, оксид молибдена (VI), оксид ванадия (V), композиты.

Оксиды молибдена (VI) и ванадия (V) кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственными группами  $R\bar{3}m$  и  $R\bar{3}m$  соответственно. Двумерная структура  $\text{MoO}_3$  состоит из двух слоев шестикординированного кислородом  $\text{Mo}^{6+}$ , ориентированных в направлении плоскости (100). Структура  $\text{V}_2\text{O}_5$  тоже двумерная, но состоит из одного слоя

пятикоординированного кислородом  $V^{5+}$ , ориентированного в направлении плоскости (010). Такая структура, имеющая межслойное пространство, интересна для получения сорбентов и фотокатализаторов на основе  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ , в том числе и с гетероатомами, например, в гетероструктурах  $MoO_3/TiO_2$  или  $MoO_3(V_2O_5)/TiO_2-SiO_2$ . Формирование гетероструктуры приводит к изменению текстурных свойств композитов, а также способствует разделению электронно-дырочных пар за счет прямого перехода фотогенерированных электронов из валентной зоны в зону проводимости [1, 2]. В настоящем исследовании показана предпочтительная ориентация кристаллов в поликристаллических оксидах  $MoO_3$  и  $V_2O_5$  с нанесенным слоем  $TiO_2-SiO_2$ , которая и определяет текстурные свойства композитов  $MoO_3(V_2O_5)/TiO_2-SiO_2$ .

Композиты получали комбинированным (темплатным и золь-гель) методом. В качестве темплата использовали анионообменную смолу ТОКЕМ-320У со стирол-дивинилбензольной матрицей в гидроксоформе. Темплат выдерживали в насыщенном растворе прамолибдата аммония или ванадата аммония до достижения равновесия сорбции-десорбции ионов  $Mo_7O_{24}^{6-}$  или  $VO_4^{3-}$ . Затем, темплат, насыщенный ионами, фильтровали и сушили при температуре 60 °С. Одну часть образцов оставляли, а вторую погружали в золь, представляющий собой бутанольный раствор тетрабутоксититана с тетраэтоксисиланом и азотной кислотой, выдерживали в течение 1 часа, фильтровали и сушили при 60 °С. После этого обе части подвергались термообработке: при 350 °С в течение 6 часов и при 500 °С в течение 5 часов. Полученные образцы исследовали микрорентгеноспектральным и рентгенофазовым анализами. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ( $CuK\alpha$  ( $MoK\alpha$ ), шаг сканирования 0,02°, скорость записи 2 °/мин, в диапазоне  $2\theta$  от 10° до 80°). Фазовый состав определяли с использованием базы данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера. Микрофотографии и распределение элементов на поверхности образцов получали методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, выполненного на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с приставкой Quantax 70 для рентгеновского микроанализа. Методом РФА показано (рис. 1), что при 500 °С образуется ромбический оксид молибдена (VI) (пр. гр. Pnma) с параметрами кристаллической решетки:  $a = 1386$  пм,  $b = 370$  пм,  $c = 396$  пм и ромбический оксид ванадия (V) (пр. гр. Pmmn) с параметрами кристаллической решетки:  $a = 1151$  пм,  $b = 356$  пм,  $c = 437$  пм. В рентгенограмме композита  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$  наблюдаются дифракционные максимумы только ромбического оксида  $MoO_3$  (пр. гр. Pnma). Полученный в этих же условиях диоксид титана кристаллизуется в фазе анатаза. Диоксид кремния рентгеноаморфен. На рентгенограмме композита  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$  присутствуют дифракционные максимумы ромбического оксида ванадия(V), как основного компонента композита, а также дифракционные максимумы кристаллического диоксида титана структуры анатаза и диоксида кремния в модификации  $\alpha$ -кварц. Нанесение золя на насыщенный  $Mo_7O_{24}^{6-}$  или  $VO_4^{3-}$  ионами анионит способствует увеличению скорости роста кристаллитов  $MoO_3$  в слоях, ориентированных в направлении плоскости (100) и способствует снижению скорости роста кристаллитов  $V_2O_5$  в слоях, ориентированных в направлении плоскости (010).

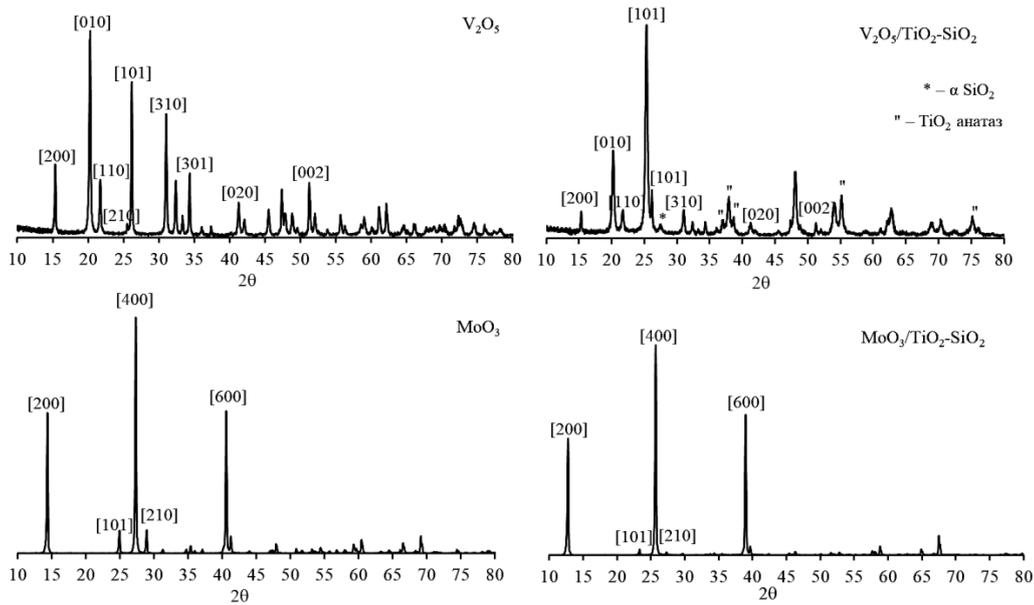


Рисунок 1. Рентгенограммы исследуемых образцов

Как видно из таблицы 1, коэффициенты анизотропии скорости роста кристаллов  $\text{MoO}_3$  в плоскостях (100) в однокомпонентной системе, рассчитанные как отношение значений ОКР в плоскостях (200) и (400) по отношению к значениям ОКР в плоскостях (210) и (220), имеют меньшее значение по сравнению с коэффициентами анизотропии для композита  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Таблица 1. Коэффициенты анизотропии скорости роста кристаллитов в слоях ромбической структуры

Образец (hkl)/(hkl)	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Образец (hkl)/(hkl)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
	Коэфф. анизотропии ±0,02			Коэфф. анизотропии ±0,02	
(200)/(210)	1,05	1,15	(010)/(002)	0,66	0,43
(200)/(220)	0,81	0,88	(010)/(310)	0,87	0,85
(400)/(210)	0,86	1,79	(020)/(002)	0,69	0,33
(400)/(220)	0,66	1,36	(020)/(310)	0,90	0,64

В случае с  $\text{V}_2\text{O}_5$  наблюдается обратная закономерность. Коэффициенты анизотропии, рассчитанные как отношение значений ОКР в плоскостях (010) и (020) по отношению к значениям ОКР в плоскостях (310) и (002), в образцах  $\text{V}_2\text{O}_5$  имеют большее значение нежели коэффициенты анизотропии в композите  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Увеличение скорости роста кристаллов в слое  $\text{MoO}_3$  приводит к формированию поликристаллических композитов, где возрастает количество кристаллов, ориентированных в плоскости (100), снижение скорости роста кристаллов в слое для  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к формированию более бесструктурного поликристаллического композита. Данное предположение подтверждается значениями фактора Лотгеринга, представленными в таблице 2.

Таблица 2. Фактор Лотгеринга ( $f(hkl)$ )

(hkl)	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	(hkl)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
(200)	0,03	0,06	(010)	0,15	0,09
(400)	0,07	0,16	(020)	0,09	0,05

Коэффициент Лотгеринга рассчитывали по формулам [3]:

$$f = \frac{P-P_0}{1-P_0}; P = \frac{\sum I(100)}{\sum I(hkl)}; P_0 = \frac{\sum I_0(100)}{\sum I_0(hkl)},$$

где  $I$  и  $I_0$  — относительная интенсивность каждого основного пика отражения в плоскости  $(hkl)$  в рентгенограммах изготовленных образцов и взятых из карточек ICDD (PDF-2/Release 2012 RDV) # 01-074-7382 и # 01-072-0433, соответственно. Различные текстурные характеристики образцов проявляются и в морфологии поверхности сферических агломератов  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Как видно из рис. 2, композиты  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  имеют сферическую форму с диаметром от 200 до 400 мкм.

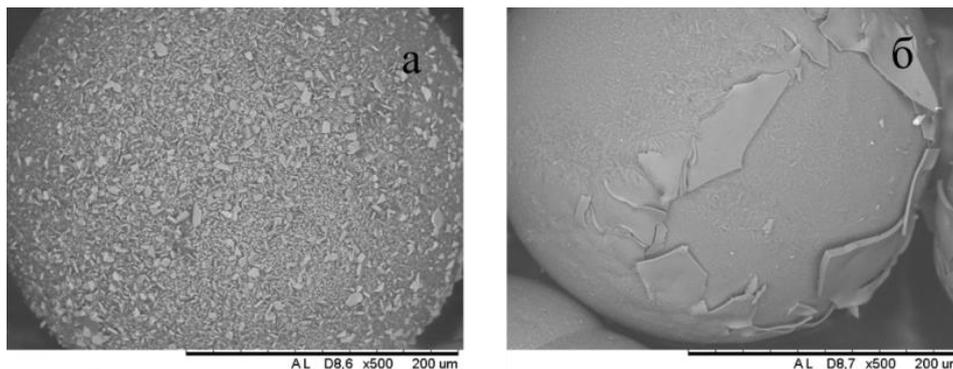


Рис. 2. Микрофотографии образцов (а)  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , (б)  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

На поверхности сфер присутствуют частицы различной формы. Анализ карт распределения элементов по поверхности указывает на равномерное распределение  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  на поверхности  $\text{MoO}_3$ . Композиты  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  также имеют сферическую форму агломерата, но на поверхности наблюдается отслаивание верхнего слоя. Согласно картам распределения, состав этого слоя  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Из вышесказанного следует, что формированию сферических агломератов  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ , покрытых  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , при получении их комбинированным (темплатным и золь-гель) методом при 500 °С, способствует увеличение размеров кристаллитов в слоях шестикоординированного кислородом  $\text{Mo}^{6+}$  или пятикоординированного кислородом  $\text{V}^{5+}$ , а также повышение степени текстурирования беструктурных поликристаллических образцов, за счет повышения количества кристаллов, ориентированных в направлении плоскости роста слоев.

### Литература:

1. Jada, N., Sankaran, K.J., Sakthivel, R., Sethi, D., Mohapatra, P. Synergistic effect of  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  towards discrete and simultaneous photocatalytic degradation of E. coli and methylene blue in water // Bull. Mater. Sci. 2021. 44. С. 167.
2. Bai, S., Liu, H., Sun, J., Tian, Y. et al. Improvement of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic properties under visible light by  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  composites // Appl. Surf. Sci. 2015. 338. С. 61–68.
3. Lotgering F.K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. 9 (2). С113–123.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, (проект № FSWM-2020-0037).*

УДК 546.668:546.831.4:54.36:53.091

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Кузьменков О.А.<sup>1</sup>, Калинин А.М.<sup>1</sup>, Неведомский В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
ФИЦ «Кольский НЦ РАН», Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия  
oleg.kuzmenkov@list.ru

**Аннотация.** В работе исследовано влияние механоактивации в центробежно-планетарной мельнице соосажденных гидроксидов иттербия и циркония на синтез нанокристаллического  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  при последующем прокаливании гидроксидного прекурсора.

**Ключевые слова:** цирконат иттербия, соосаждение гидроксидов, механоактивация, нанокристаллическое состояние.

Соединения, образующиеся в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (где Ln – редкоземельный элемент), благодаря особенностям строения и ценным свойствам являются перспективными для создания на их основе функциональных материалов, которые могут применяться в качестве термобарьерных покрытий, электролитов в твердооксидных топливных элементах, газовых сенсоров, фотокатализаторов, а также в качестве матриц для люминесцентных материалов и для иммобилизации радиоактивных отходов [1]. Для получения цирконата иттербия  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  ( $\delta$ -фаза) используют как твердофазный способ, так и методы «мокрой химии», включая метод соосаждения гидроксидов [1–6]. В данной работе  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  впервые синтезирован методом соосаждения гидроксидов с применением механоактивации (МА) гидроксидного прекурсора перед прокаливанием.

Синтез проходил в три стадии. На первой стадии стехиометрические количества пятиводного нитрата иттербия («хч»)  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и восьмиводного оксихлорида циркония («хч»)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяли в дистиллированной воде с получением 0.5 М растворов. Далее растворы объединяли, и полученный раствор при постоянном перемешивании приливали к 5 %-ному раствору аммиака («хч»). Суспензию смеси гидроксидов (рН=10) отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат и хлорид ионы, которые проводились с применением растворов дифениламина и нитрата серебра соответственно. Промытый осадок сушили при 110 °С в течение 12 час. Вторым этапом синтеза являлось проведение МА прекурсора соосажденных гидроксидов. МА проводилась в лабораторной планетарно-шаровой мельнице АГО-2 в воздушной атмосфере при центробежном факторе 20 g в течение 30 мин. Для механоактивации использовались стальные барабаны со вкладышами из диоксида циркония, а также шары, диаметром 5 мм, также изготовленные из  $\text{ZrO}_2$ . Загрузка в барабаны производилась при соотношении вещество:шары = 1:20. В каждый барабан помещалось по 150 г шаров и по 7.5 г прекурсора. На заключительном этапе механоактивированные соосажденные гидроксиды прокаливались при различных температурах в интервале от 600 до 1200 °С в течение 3 час. При таких же условиях прокаливался гидроксидный прекурсор, который не подвергался МА.

Стоит отметить, что в процессе осаждения гидроксидов и при проведении МА в воздушной атмосфере прекурсор карбонизируется за счет взаимодействия с атмосферным  $\text{CO}_2$ . Это подтверждается данными термического анализа и ИК спектроскопии. При нагревании исходного и механоактивированного прекурсоров удаляется адсорбированная и химически связанная вода, а также углекислый газ. Полная дегидратация и декарбонизация прекурсоров происходит после прокаливании при 1100 °С в течение 3 час.

По результатам рентгенофазового анализа предварительная МА гидроксидного

прекурсора ускоряет кристаллизацию цирконата иттербия при прокаливании. По данным уширения рентгеновских дифракционных максимумов рассчитаны размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) и микродеформации решетки  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ . Величины ОКР цирконата иттербия, синтезированного из исходного и механоактивированного прекурсоров, возрастают с увеличением температуры прокаливания и не превышают 65 нм, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. Для всех образцов цирконата иттербия, полученных на основе исходного гидроксидного прекурсора, отмечаются повышенные значения микродеформаций решетки по сравнению с образцом, синтезированным из механоактивированного прекурсора при той же температуре.

Установлено, что порошки  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , полученные с применением МА, характеризуются в 2-11 раз большей удельной поверхностью, по сравнению с образцами, синтезированными из исходного прекурсора при таких же условиях. Повышенная удельная поверхность порошка цирконата иттербия является благоприятным фактором, способствующим получению более плотной однородной керамики с улучшенными функциональными свойствами.

### Литература:

1. Yastrebtev A.A., Popov V.V., Menushenkov A.P., Beskrovnyi A.I., Neov D.S., Shchetinin I.V., Ponkratov K.V. Comparative neutron and X-ray diffraction analysis of anionic and cationic ordering in rare-earth zirconates ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) // *J. Alloy. Compd.* 2020. V. 832. 154863.
2. Salazar-Zertuche M., Diaz-Guillen J.A., Acosta-García J.O., Diaz-Guillen J.C., Montemayor S.M., Burciaga-Diaz O., Bazaldua-Medellin M.E., Fuentes A.F. Ionic conductivity of  $\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  solid electrolytes synthesized by mechanochemistry // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44. Issue 9. P. 12500-12507.
3. Калинин А.М., Кузьменков О.А., Калинин Е.В., Семушин В.В. Синтез нанокристаллического  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  твердофазным способом с применением механоактивации // *Журнал общей химии* 2022. Т. 92. № 6. С. 981-987.
4. Rossell H.J. Crystal structures of some fluorite-related  $\text{M}_7\text{O}_{12}$  compounds // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 19. Issue 2. P. 103-111
5. Gonzalez M., Moure C., Jurado J.R., Duran P. Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the  $\text{ZrO}_2$ -rich region of the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  system // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 3451-3456.
6. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. Issue 7. P. 2143-2150.

УДК 541.35

### ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ ИК-ПРОЗРАЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

Григорян Т.В., Тороян В.П., Гаспарян Л.А., Еганян Дж.Р., Манукян Г.Г., Князян Н.Б.  
*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, Ереван, Армения*  
gmanukyan@sci.am

**Аннотация.** Исследованы области стеклообразования висмутсодержащих оксифторидных систем для синтеза оптических стекол с высоким коэффициентом пропускания в области спектра (5,0-5,5 мкм), которые могут использоваться при создании оптических устройств, работающих в ИК-диапазоне спектра.

**Ключевые слова:** стекло, кристаллизация, прозрачность, пропускание.

В настоящее время исследования висмутсодержащих оксифторидных систем связано с развитием оптики и оптоэлектроники и получением новых составов стекол с широким пропусканием в инфракрасной области спектра. Значимость этих систем обусловлено их легкоплавкостью, широкой областью стеклообразования, высокой устойчивостью стекол к кристаллизации и способностью вводить в состав стекол оксиды и фториды одноименных катионов. Эти стекла интересны тем, что в них одновременно вводятся фтор и кислород, что позволяет управлять физико-химическими свойствами полученных оптических материалов системы в широкой области составов. В этой связи, особое место занимают стекла,

содержащие, катионы и анионы с высокими массами на основе стеклообразователя  $\text{GeO}_2$ , отличающегося высокой пропускаемостью в широкой области спектра.

Стекла на основе фторсодержащих германатных систем характеризуются также широким диапазоном изменения оптических свойств, технологичностью, что позволяет получать новые составы стекол, которые, помимо высокой прозрачности в ИК- области спектра, отличаются легкоплавкостью, высоким показателем преломления и широким интервалом изменения коэффициента дисперсии.

В данной работе приведены результаты исследования стеклообразования в оксифторидных висмутсодержащих свинцовогерманатных систем и синтеза новых стекол с высоким оптическим пропусканием и высокими значениями показателя преломления. Исследованиями германатных систем, нами установлено, что при совместном введении в стеклообразующую систему оксидов и фторидов трехвалентных и двухвалентных металлов ( $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , и  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , и др.) происходит замещение  $[\text{GeO}_4]$  групп оксифторидными группами  $[\text{MeO,F}]_4$  трехвалентных металлов, что способствует увеличению области стеклообразования системы и устойчивости стекол к кристаллизации [1]. Вышесказанное позволяет прогнозировать и синтезировать новые многокомпонентные стекла, устойчивые к кристаллизации с низкими температурами варки и стеклования.

Целью работы является исследование области стеклообразования в оксифторидных висмутсодержащих систем и синтез новых стекол с высокой оптической прозрачностью и высокими значениями показателя преломления.

Для создания новых составов и синтеза стекол с улучшенными оптическими параметрами, высокой прозрачностью в ИК-диапазоне исследованы области стеклообразования и ликвации, диаграммы плавления и кристаллические фазы систем  $\text{PbGeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ ,  $\text{PbGeO}_3\text{-BiF}_3\text{-PbF}_2$ , определены оптические и физико-химические свойства синтезированных стекол.

Синтез стекол проводили в корундовых и платиновых тиглях в электрической печи при  $1100\text{-}1400^\circ\text{C}$ . с продолжительностью 40 мин. Для снижения летучести компонентов в исходную смесь  $\text{GeO}_2$  вводили в виде предварительно синтезированных германата свинца. На рис.1 приведены области стеклообразования систем  $\text{PbGeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$  и  $\text{PbGeO}_3\text{-BiF}_3\text{-PbF}_2$  и границы кристаллизации расплавов при охлаждении со скоростью  $10^2\text{K/сек}$ .

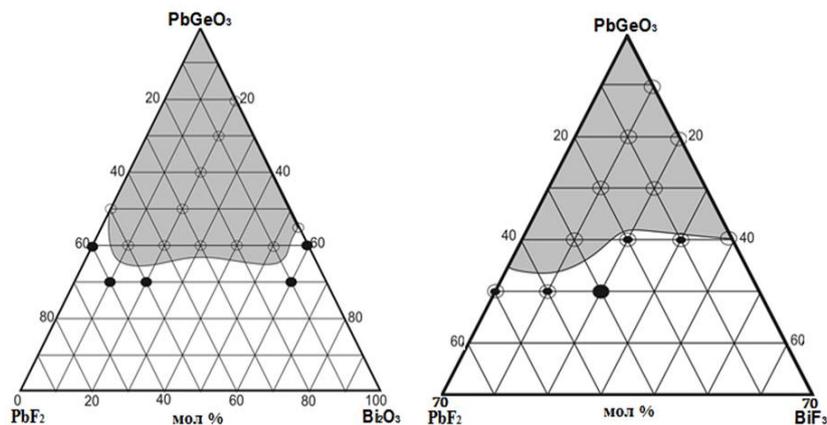


Рис. 1. Область стеклообразования и область устойчивых к кристаллизации стекол систем  $\text{PbGeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$  и  $\text{PbGeO}_3\text{-BiF}_3\text{-PbF}_2$

Для синтеза были выбраны составы с общим содержанием оксида висмута 10-50 мол%. Высокое содержание фторида свинца и висмута в стеклах изученных систем позволяют предположить, что ионы свинца и висмута выступают как в роли модификатора, так и стеклообразователя. Стекла в системе  $\text{PbGeO}_3\text{-PbF}_2$  образуются при содержании  $\text{PbF}_2$  до 50 мол.%, температура ликвидуса системы снижается от  $820$  до  $600^\circ\text{C}$ . Исследованы

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

физико-химические и оптические свойства синтезированных стекол [2], которые приведены в табл.1.

Введение фторидов в псевдобинарную систему и оксида висмута в псевдотройную систему приводит к снижению температуры ликвидуса и кристаллизационной способности стекол.

Таблица 1. Физико-химические и оптические свойства исследованных стекол

Пропускание (%) λ, мкм		Показатель преломления ne	Коэффициент дисперсии ve	ТКЛР α <sub>20-300</sub> · 10 <sup>-7</sup> К <sup>-1</sup>	Микротвердость Нв, кг/мм <sup>2</sup>	Начало деформации, °С	Устойчивость к кристаллизации мин
5.0	5.5						
38	38	1,9735	28,16	108	315	510	60
49	48	1,9734	28,15	110	315	515	60
61	58	1,9732	28,16	108	325	495	65

Как видно из рис.2а кристаллизация стекол в системе PbGeO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит выше температуры размягчения 405-414°С, которая проявляется выраженным высокотемпературным экзотермическим эффектом на кривых ДТА в интервале 430-520 °С. Одновременно видно, что синтезированные стекла отличаются невысокими значениями температуры стеклования, изменяющиеся в интервале 352-362 °С, а температура ликвидуса системы достигает до 732-734°С (рис.2а).

Исследовано влияние состава стекол системы PbGeO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiF<sub>3</sub>, содержащего от 10 до 30 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiF<sub>3</sub> на процесс «дегидратации» стекол и удаления ОН-групп из структуры. Установлено, что синтезированные стекла отличаются интенсивными полосами поглощения в области 2,8–3,1 и 4,5 мкм (рис. 2б), которые обусловлены водородными связями с разной энергией, связанными с мостиковым кислородом структурной сетки стекла.

Из кривых пропускания видно, что по мере увеличения в составе стекла концентрации оксифторида Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiF<sub>3</sub> происходит смещение максимумов полос поглощения в спектрах, приписываемых валентным колебаниям ОН- групп, связанных с немостиковым кислородом сетки стекол связями различной энергии (2,8–3,1 и 4,5 мкм), что приводит к резкому уменьшению полос поглощения и увеличению интенсивности пропускания стекол.

Очевидно, что процесс обезвоживания стекла протекает по схеме: -Ge-OH···O-Ge- + BiF<sub>3</sub> → -Ge-O-H··· F-Ge → -Ge-O-Ge + HF↑ . По такой же схеме происходит обезвоживание (химическое удаление ОН- групп) при введении в состав стекла PbF<sub>2</sub>.

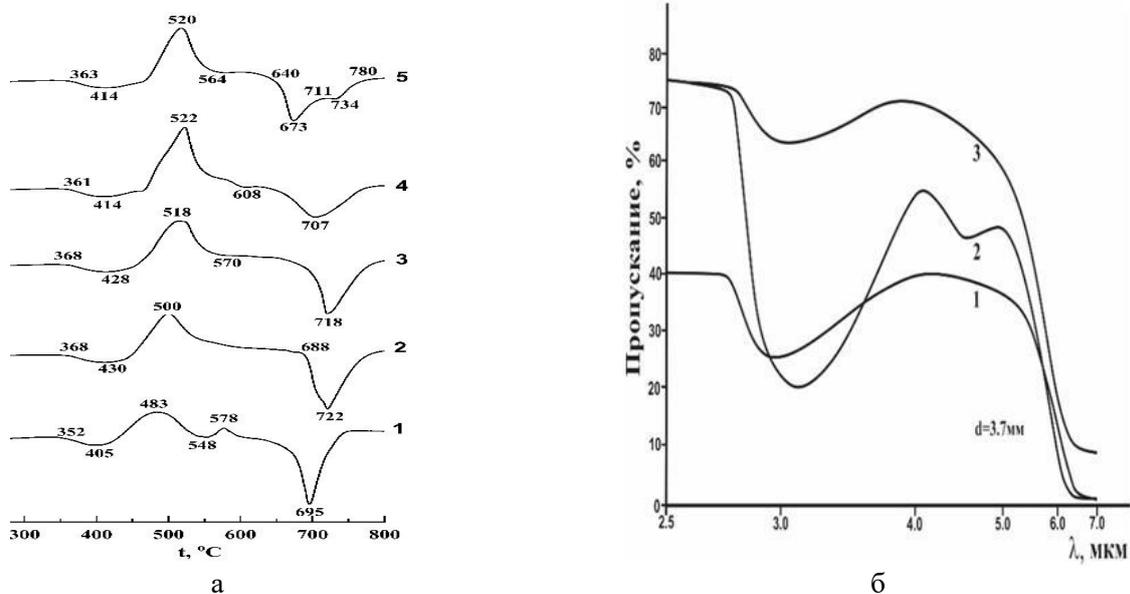


Рис.2. а) термограммы стекол в системе PbGeO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1-10; 2 -20; 3-30; 4-40; 5-50 мол.%, б) ИК-пропускание стекол в системе PbGeO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ BiF<sub>3</sub> при содержании Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ BiF<sub>3</sub>: 1-20; 2-30; 3-40 мол.%

Из кривых видно, что частичная замена кислорода на фтор, способствует регулированию оптических показателей и повышению пропускания стекол в ИК области спектра.

Таким образом на основе исследованных висмутсодержащих оксифторидных германатных систем разработаны новые составы оптических ИК-прозрачных стекол, отличающиеся низкой температурой синтеза, высокой проницаемостью в диапазоне 5,0–5,5 мкм с высокими значениями показателя преломления. Обладая сравнительно высокой стойкостью к кристаллизации разработанные стекла могут использоваться в оптическом приборостроении, для создания приборов, работающих в ИК- области спектра.

### Литература:

1. Григорян Т.В, Тороян В.П., Гаспарян Л.А. и др. Оксифторидные германатные системы  $Pb_3Ge_2O_7-Me_2O_3-MeF_2$  как основа для синтеза прозрачных стекол в ИК-области спектра // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 1 С.91-96
2. Патент РА №799. 17. 04. 2023г. Оптическое стекло / Н.Б. Князян, Г. С. Манукян, Т.В.Григорян, В.П.Тороян, В.В.Баграмян В.Р.Еганян

УДК 544.478:546.04:669.112.228.1

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ФЕНТОНОПОДОБНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Мещерякова А.А.<sup>1</sup>, Куркин Н.А.<sup>1</sup>, Томина Е.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

mescheryakova\_aa@vsu.ru

**Аннотация.** Методом цитратного горения синтезированы наноразмерные ферриты со структурой шпинели. Размер частиц  $NiFe_2O_4$  и  $CoFe_2O_4$  равен  $30\pm 5$  нм и  $70\pm 10$  нм соответственно. Каталитическую активность образцов исследовали в модельной реакции окисления метиленового оранжевого пероксидом водорода.

**Ключевые слова:** ферриты-шпинели, нанопорошки, катализ

Наиболее надежным и эффективным способом очистки сточных вод от органических загрязнителей считается полная окислительная деструкция до нетоксичных веществ. В этом отношении большой интерес вызывают Фентон-процессы, в которых пероксид водорода за счет разложения под действием катализатора выступает в качестве источника более мощных окислителей, в первую очередь, гидроксил-радикалов, редокс-потенциал которых в зависимости от рН принимает значения от +2,0 В до +2,8. В качестве гетерогенных катализаторов Фентона используются, например, железосодержащие материалы на основе мезопористого диоксида кремния, цеолиты и др. Интересные перспективы в этом плане открывает применение наноразмерных ферритов как магнитоуправляемых катализаторов разложения  $H_2O_2$  для окислительной деструкции поллютантов с последующим извлечением ферритов из водной среды магнитной сепарацией за счет высокой остаточной намагниченности [1].

Подходы к синтезу наноразмерных ферритов со структурой шпинели разнообразны, однако не все методы пригодны для масштабирования в связи с дороговизной, сложным процессом синтеза, чистотой и количеством получаемого вещества. В данной работе используется метод растворного горения, характеризующийся высокими скоростью и производительностью, простотой и экономичностью [2].

Фазовый состав синтезированных образцов феррита никеля и феррита кобальта определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр

Emprean B.V. с анодом Cu ( $\lambda = 1.54060$  нм)). Съемку проводили в интервале углов  $2\theta = 15-80^\circ$  с шагом  $0.0200^\circ$ . Размер и морфологию частиц порошков  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120).

Форму и размер частиц определяли, используя данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120). По данным ПЭМ установлено, что частицы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  имеют неправильную форму близкую к сферической. Для  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  наблюдаются отдельные крупные частицы размером 90-100 нм, однако преобладающая фракция частиц имеет размер в диапазоне 25-35 нм. Для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  также наблюдаются отдельные крупные частицы размером 160-200 нм, однако преобладающая фракция частиц имеет размер в диапазоне 60-80 нм.

Каталитические свойства феррита никеля и феррита кобальта при дневном освещении исследовали в модельной реакции окисления метиленового оранжевого пероксидом водорода. Для этого готовили реакционный раствор содержащий, 0,0100 мг/мл метиленового оранжевого и 10% масс. пероксида водорода. Уровень pH раствора, равный 4,5, поддерживали постоянным ацетатным буфером. Затем отбирали аликвоты реакционного раствора объемом 15.00 мл и добавляли к ним 0.2500 г катализатора. Через некоторое время реакцию останавливали, отделяли из реакционной смеси катализатор, и измеряли концентрацию красителя методом фотоколориметрии (фотоколориметра «КФК-3-01 «ЗОМЗ»»).

По данным РФА синтезированные порошки в основном содержат целевые фазы. Полуколичественный анализ дифрактограмм методом «корундовых чисел» показывает в образце №1 содержится небольшое количество примеси оксида железа в количестве 4,63% масс., что незначительно и практически не влияет на функциональные свойства феррита. Образец феррита кобальта является однофазным.

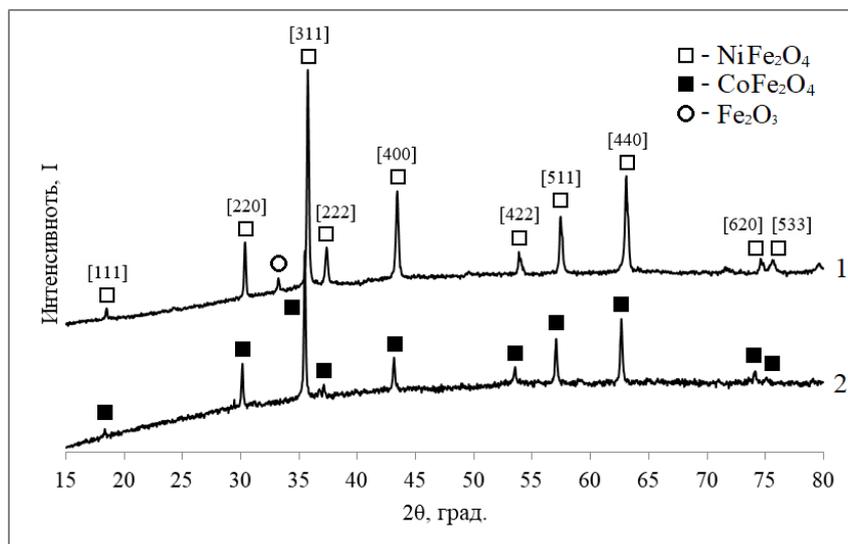


Рис. 1. Дифрактограммы образцов (1 –  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 2 –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

Эффективность окисления красителя метиленового оранжевого в присутствии катализаторов сравнивали по степени деструкции красителя. Через 5 часов реакции степень деструкции без катализаторов составила 14,2%, с катализатором  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  75,36%, а с катализатором  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  88,5%.

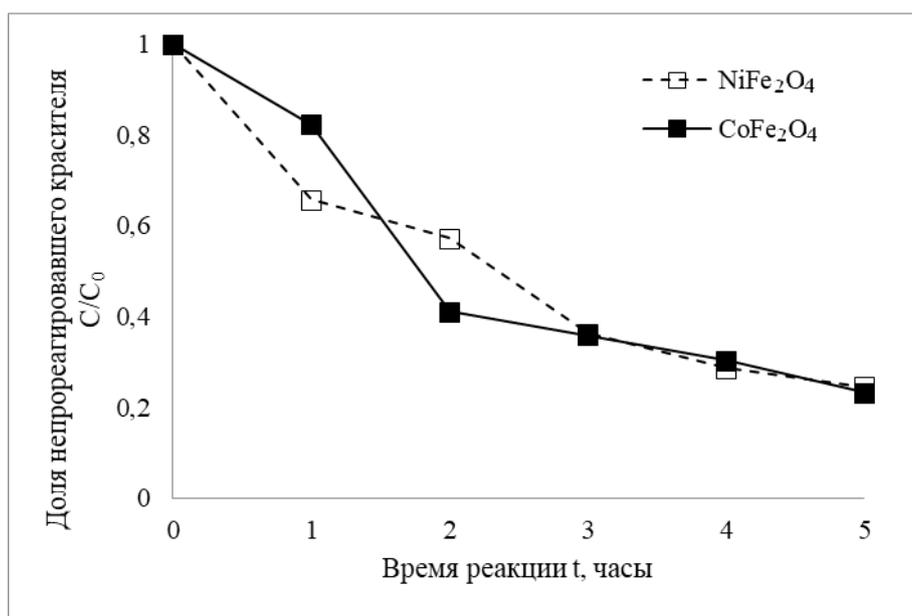


Рис. 2. Изменение концентрации красителя (□ – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Таким образом, установлена значительная каталитическая активность наноразмерных NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в фентоноподобной реакции окислительной деструкции метиленового оранжевого.

### Литература:

1. Souza B.G. et al. A novel synthesis route to obtain magnetic nanocrystalline cobalt ferrite with photo-Fenton activity // Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 257. P. 123741.
2. Shashank D.B., Rakesh K.S., Vivek K., Nishant K., Shambhu K. Materials Today // Proceedings. 2021. Vol. 46. P. 6527-6533.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №№ 23-23-00122).*

УДК 546.05

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ – ОКСИД ЦИНКА

Немкова Д.И.<sup>1</sup>, Кроликов А.Е.<sup>1</sup>, Павликов А.Ю.<sup>1</sup>, Пикурова Е.В.<sup>1,2</sup>, Сайкова С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Diana.saykova@mail.ru

**Аннотация.** В работе получены магнитные композиты NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO различного состава. Изучены физико-химические свойства синтезированных материалов. Исследована фотокаталитическая активность феррита никеля и композитов на его основе. Показано, что полученные магнитные материалы могут быть применены в качестве магнитного фотокатализатора для разложения органического красителя кристаллического фиолетового.

**Ключевые слова:** феррит никеля, композиты, оксид цинка.

Фотокатализ является одним из важнейших направлений в практическом приложении современной науки. Фотокатализаторы служат альтернативой общепринятым подходам очистки и очень эффективны благодаря протеканию реакции деградации органических веществ в мягких условиях до безвредных продуктов (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O), простоте аппаратного оформления и экономичности. В недавних исследованиях [1-4] показано, что ферриты

цветных металлов со структурой шпинели, такие как  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и др. являются многообещающими магнитными катализаторами и которые легко отделить от очищенной воды после использования с помощью магнитного поля. К сожалению, несмотря на подходящую для фотокаталитических применений ширину запрещенной зоны ферритам свойственно быстрое время электрон – дырочной релаксации, что снижает их активность в фотореакциях [5]. Однако данная проблема решается получением гибридных наноструктур на основе ферритов. Например, магнитные композиты на основе наночастиц феррита никеля и оксида цинка.

Цель данной работы заключается в создании новых перспективных нанофотокатализаторов на основе  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , функционализированного оксидом цинка.

Порошки феррита никеля и оксида цинка гомогенизировали действием ультразвука и отжигали при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . На дифрактограмме присутствуют максимумы, соответствующие фазам замещенного феррита -  $\text{Zn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и оксида цинка, кроме того, видна небольшая примесь гематита. Уточнение по Ритвельду показало, что в процессе высокотемпературной обработки часть цинка из оксида диффундирует в решетку обратной шпинели феррита никеля, замещая никель в октаэдрах  $\text{MO}_6$ , образуя замещенный феррит  $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Поскольку радиус цинка в октаэдрическом окружении (0,74 нм) несколько выше радиуса никеля (0,69 нм), внедрение цинка в решетку феррита никеля приводит к увеличению его ячейки. Дальнейшее увеличение количества  $\text{ZnO}$  в составе композита ( $x$  более 0,36) не влияет на размер ячейки. Все композиты, проявляют значительные магнитные свойства и поэтому могут быть отделены от фотокаталитической системы путём магнитной сепарации (в поле постоянного магнита).

Фотокаталитическую активность ферритов никеля, цинка и магнитных композитов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  исследовали на примере фотодеградации органического красителя – кристаллического фиолетового. Феррит никеля не показывает фотокаталитической активности, что может быть связано с характерной для него быстрой электронно-дырочной рекомбинацией. При добавлении оксида цинка вследствие электрохимического взаимодействия  $\text{ZnO}$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  растёт время жизни и перенос фотогенерированных носителей заряда, что приводит к снижению количества рекомбинаций и увеличивает ширину запрещенной зоны. Поглощение в более широкой области спектра способствует процессу разложения органических красителей.

Таким образом, в работе были получены композиты феррит никеля-оксид цинка и исследована их фотокаталитическая активность на примере фотодеградации красителя кристаллического фиолетового.

### Литература:

1. Эль-Сайяд, Г.С Достоинства фотокаталитического и антимикробного применения гамма-облученного  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ;  $x=0,9$  нанокомпозита для удаления пиридина и обеззараживания патогенных бактерий/грибков: применение для очистки сточных вод // Успехи РСК. 2020. Т. 10. №. 9. С. 5241-5259.
2. Дзуличанская, Н.Н. Композиционные материалы. Физико-химические свойства: Учебное пособие. М: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2008. - 48 с.
3. Марусин, Р.Л., Касаткина Н.К. Обзор свойств феррита бария и ферритов в частности // Молодые ученые-развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. №. 1. С. 211-214.
4. Figueiredo W. T. Elucidating the electronic nature of the Strong Metal-Support Interaction (SMSI) effect. // K. F. Bernardi, D.R. Fabiano. 2022. №3. 84 P.
5. Мурзабекова, Э. Т. Фотокаталитические свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии межфазной поверхности // Молодой ученый. 2016. № 20. С. 13-19.

УДК 621.87+541.6:678.02

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Овчинников Е.В.<sup>1</sup>, Михайлов В.В.<sup>2</sup>, Шарнаев А.Н.<sup>3</sup>, Овчинников А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, г. Гродно, Беларусь

<sup>2</sup>Институт прикладной физики, г. Кишинев, Молдова

<sup>3</sup>Ташкентский Химико-Технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

ovchin\_1967@mail.ru

**Аннотация.** Исследованы структурные особенности электроискровых покрытий, формируемых на металлических подложках различной природы в зависимости от химического состава, природы подложки, условий осаждения сверхтвердых слоев. Показано, что выше перечисленные параметры оказывают основополагающее влияние на физико-механические и химические свойства покрытий. Установлено, образование в структуре электроискровых покрытий нанофаз и МАХ-фаз при осаждении их на металлические субстраты. Изменение энергетических параметров при формировании покрытий, может приводит к интенсификации процессов упорядочения в структуре покрытий, что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства модифицированных металлических субстратов.

**Ключевые слова:** электроискровые технологии, сверхтвердые соединения, структура, свойства, наночастицы

Перспективным методом формирования наноструктур в металлической матрице является электроискровое легирование (ЭИЛ). Данную технологию модифицирования проводящих поверхностных слоев твердых тел предложили известные советские ученые Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко. Ими были разработаны теоретические основы формирования сверхтвердых ЭИЛ покрытий, созданы научные школы на постсоветском пространстве, которые активно занимаются усовершенствованием и разработкой новых технологических подходов при создании электроискровых покрытий.

Данный метод имеет экономические преимущества в сравнении с существующими методами модифицирования поверхностных слоев металлов и их сплавов. Технологическая простота электроискрового легирования (ЭИЛ) является одним из основных преимуществ при решении проблем увеличения эксплуатационных характеристик различных изделий и конструкций аппаратов и машин. Технология формирования электроискровых покрытий и в настоящее время обладает инновационной составляющей, заключающейся в создании покрытий с высокой адгезионной прочностью, позволяющей формировать покрытия при небольших температурах нагрева модифицируемого изделия, обладающей низкой энергоемкостью процесса, соответствующей современным экологическим требованиям.

Метод ЭИЛ с применением порошковых материалов является перспективной технологией для создания металлических материалов и покрытий нового поколения с повышенными физико-механическими характеристиками. В настоящее время существует недостаточное количество сведений и знаний об основных причинах ограниченного ресурса инструментов и деталей, факторах, способствующих увеличению износостойкости, непониманием особенностей электроискрового процесса. Кроме того, нет достаточного практического опыта работы на установках ЭИЛ, использующих порошковые материалы для формирования покрытий. Также для успешного использования данного технологического метода электроискрового упрочнения, в настоящее время нет необходимого технологического сопровождения по его применению. При высокой универсальности электроискрового метода нанесения металлических наноконпозиционных покрытий из порошковых материалов для создания эффективных упрочняющих технологий требуется система, позволяющая упростить методологию их разработки. В связи с этим тематика представляемых исследований является актуальной. Основной научной идеей является применение порошковых материалов рефракторных металлов и графита с определенным

процентным содержанием лигандов, которые позволяют при проведении процесса электроискрового легирования получить нанокпозиционные покрытия соответствующего состава и физико-механических характеристик. В процессе проведения электроискрового легирования материалы электрода (анода) и обрабатываемая поверхность (катод) интенсивно нагревается и оплавляется, тогда как частицы наплавленного материала быстро охлаждаются на поверхности со скоростью около 105 – 106 К / с. Эти условия охлаждения приводят к формированию наноразмерной структуры приповерхностного слоя субстрата, в структуре частиц осаждаемого материала и покрытия. Современными тенденциями при формировании электроискровых покрытий является дополнительное осаждение на поверхность сверхтвердого материала металлов с низкой температурой плавления, например, медь, что позволяет осуществить необходимые структурные изменения и увеличить износостойкость модифицируемых изделий. Для предотвращения окисления медных слоев в процессе формирования покрытия используется газ аргона, который подается в зону осаждения композиционного материала. Параметры морфологии контролируются путем применения электродов различного типа действия (колеблющиеся или вращающиеся) и изменением основных технологических параметров: ток, напряжение, диаметр анода, скорость перемещения анода относительно подложки субстрата и частотой колебания анода. По окончании процесса формирования покрытия легированный слой изделия возможно подвергать окончательной обработке, например, шлифованием. Применение при электроискровом легировании металлокерамики основе карбида вольфрама (WC – 79%, W – 15%, Co – 6%), твердость конструкционной стали (C – 0,45%) увеличивается с 400 до 840 HV. В качестве материала наплавленного электрода на поверхность стальных образцов в настоящее время помимо традиционных сверхтвердых материалов применяют керметы типа Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> (B -6 мас.%; Mo-48 мас.%; Cr-2,5 мас.%; Ni-2,9 мас.%; C-0,5 мас.%, Fe - остальное). Формирование данных покрытий при высоких скоростях охлаждения приводит к образованию большого количества аморфной фазы (~ 82 мас.%) и мартенсита. В результате данных структурных превращений твердость поверхностных слоев, модифицированных изделий возрастает до значений 1100–1300 HV, что почти в 2,5 раза выше, чем у модифицируемого стального субстрата (550 HV). Покрытие из твердого сплава T15K6 (WC – 79 мас.%, W – 15 мас.%, Co – 6 мас.%), с антифрикционной присадкой, например бронза BrOF<sub>6,5–0,15</sub> (Fe -0,05 мас.%, Ni-0,2 мас.%, P-0,15 мас.%, Pb-0,02 мас.%, Zn-0,3 мас.%, Sn- 6 мас.%, и Cu – остальное ), наносится на сталь методом электроискрового осаждения, что позволяет получить изделия с высокими антифрикционными свойствами. Перспективным материалом в качестве электрода для электроискрового осаждения является WC-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WC-85 мас.%, Co - 10 мас.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5 мас.%%). Формирование данного покрытия производится для улучшения триботехнических характеристик металлических материалов и их сплавов, также используется как износостойкий элемент на поверхности продукта. Для получения высоких антифрикционных характеристик покрытий, используется сочетание двух технологий: электроискрового осаждения (ЭИО) и воздействия лазерным излучением (Nd: YAG) в импульсном режиме. После ЭИО, значения шероховатости Ra достигает 6,16–7,79 мкм при толщине покрытия 60–70 мкм и глубиной зоны теплового воздействия 30–40 мкм. Лазерная модификация поверхности покрытия приводит к уменьшению количества трещины, что позволяет получать покрытия толщиной 90–110 мкм и глубиной термического зона воздействия 50–60 мкм. В результате лазерной модификации значения твердости покрытия снижается с 843 до 784 HV<sub>0</sub>, а износостойкость увеличивается ~41%. Модифицированные стальные изделия с высокими характеристиками износостойкости методом ЭИЛ получают при использовании комбинации электродом из меди и молибдена. В результате использования метода ЭИЛ с последующей лазерной модификацией твердость покрытия Cu-Mo достигает 587 HV и 730 HV соответственно. Коэффициент трения покрытий после комбинированной модификации снижается на 54%, увеличивается коррозионная стойкость. Применение смеси порошков WC-Cu (50–50%) для получения высокотвердых, антифрикционных покрытий методом ЭИЛ и лазерного облучения

позволяет существенно увеличить коррозионная стойкость защитных слоев. Использование электродов из сплава ВК8 с добавкой 1–5%  $Al_2O_3$ , позволяет увеличить твердость покрытий в 2,6–3,9 раза. Технологическая простота электроискрового легирования (ЭИЛ) является одним из основных преимуществ при решении проблем увеличения эксплуатационных характеристик различных изделий и конструкций аппаратов и машин. Основными преимуществами ЭИЛ является получение высокой адгезионной способности по сравнению, например, с газотермическим нанесением покрытий, возможность получения модифицированных поверхностных слоев и покрытий на подложке без предварительной подготовки, отсутствие объемного разогрева изделия, возможность не проводить финишную механическую обработку модифицированного изделия, использование метода в кислородсодержащей среде. В зарубежных промышленно развитых странах Евросоюза, США, Японии данный метод и различные вариации на его основе нашли широкое применение. В настоящее время созданием электроискрового оборудования занимаются такие фирмы как: AGIE, Charmilles, FINE Sodick и Mitsubishi Electric и др. Проведенные исследования за рубежом показывают, что основные тенденции исследований связаны с решением следующих проблем: определением взаимосвязи структурных трансформаций с технологическими параметрами электроискрового легирования, условиями возникновения и протекания электроискрового процесса в кислородсодержащей среде. В ряде работ показано возникновение при электроискровом легировании наночастиц и наночастиц в структуре покрытия, что существенно сказывается физико-механических и химических характеристиках модифицируемых изделий. Наноконструкты на основе металлической матрицы входят в число наиболее эффективно развивающихся классов машиностроительных материалов, объем производства которых ежегодно увеличивается, заменяя традиционные виды конструкционных материалов и покрытий. Особый интерес представляют оригинальные технологии получения наноматериалов с использованием принципиально различающихся подходов: в потоках ускоренной плазмы, плазмохимическим синтезом, диффузионным и электроискровым легированием, механохимическим синтезом и технологией термомеханического совмещения, порошковой металлургией. В ряде работ показано, что остаточные напряжения, шероховатость микрорельефа поверхностных слоев, дефекты структуры оказывают существенное влияние на качество формируемых упрочненных слоев металлического субстрата. Показано, что автоматизация установок электроискрового легирования оказывает существенное влияние на стабильность протекания процессов электроискрового легирования. Проведенные исследования по изучению структуры электроискровых покрытий, полученных по технологии бесконтактного формирования защитных слоев, показали возможность образования тройных соединений. Тройные соединения представляют собой семейство слоистых соединений с формальной стехиометрией  $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1, 2, 3...$ ), где  $M$  – переходный металл;  $A$  – элемент (например, Si, Ga, Al, S, Sn и др.);  $X$  – углерод или азот [1-3]. Слоистые тройные карбиды и нитриды d- и p-элементов (MAX-фазы) обладают уникальным сочетанием свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Такие материалы обладают низкой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочностью, низким модулем упругости, высокой коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высоким температурам и механическим ударам; они легко поддаются механической обработке, обладают высокими температурами плавления и стабильны при температурах до 1000 °C и выше [2]. Из множества MAX-фаз, синтезированных на данный момент, особый интерес с точки зрения уровня свойств представляют MAX-фазы на основе титана –  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$ . Эти производственные процессы связаны с использованием сложного оборудования с большими энергозатратами. Представляет интерес синтез MAX-фаз методом ЭИЛ, который легко осуществим, а также отличается низкими энергозатратами. Таким образом, были синтезированы в ходе исследований MAX-фазы в виде покрытий непосредственно на рабочих поверхностях деталей машин или на других поверхностях, требующих защиты от коррозии, износа и т.п. Для получения MAX-фаз методом ЭИЛ на

конструкционной стали 45 и титановом сплаве ВТ6 использовали три технологических процесса. В первую очередь использовались компактные электроды из тех же материалов (элементов), из которых состоят МАХ-фазы. Например, для получения МАХ-фазы из элементов Ti, Al и C образец последовательно обрабатывали Ti, Al и, наконец, графитом, при различных энергетических режимах и временах обработки единицы поверхности, так что устанавливались оптимальные условия для получения тройных соединений. В другой схеме обработки в качестве легирующих элементов использовались порошки тех же материалов (графит, Ti, Al, TiN, SiC), которые вводились в зазор между анодом и катодом в процессе ЭИЛ. При этом использовались стехиометрические смеси соответствующих порошков. Для определения значений адгезионного взаимодействия между напыляемым бесконтактным электроискровым методом исследуемых покрытий на металлические субстраты использовали метод скретч-анализа [4]. Оптимальный режим, при котором может достигаться наиболее высокие значения адгезионного взаимодействия определялись при следующих технологических параметрах: частота вибрации обрабатывающего электрода медленно варьировалась от 100 до 30 Гц. В качестве источников импульсных разрядов использовались как промышленные, так и экспериментальные установки. Процесс ЭИЛ проводили в диапазоне значений энергии разряда от 0,3 до 10,0 Дж. Установлено, что высокие значения адгезионной прочности для покрытий на основе Ti+AlN обусловлены нанесением электроискровым способом термодинамически совместимого титанового подслоя на сплав ВТ1. Дальнейшее осаждение покрытия на основе AlN, являющегося фактически керамикой и диэлектрическим материалом, приводит к формированию поверхностных слоев с высокими значениями адгезионной прочности, микротвердости.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Fincke, J.R. Comparison of the Characteristic of HVOF and Plasma Thermal Spray. Thermal Spray Industrial Application Edited by S. Berndt, C.C. Sampath - ASM International, Ohio, USA, Boston, 1994. pp. 325- 330.
2. Vinayo, M.E., Kassabji, F., Guyonnet, J., Fanchais, P., Plasma Sprayed WC-Co Coatings: Influence of Spray Conditions (Atmospheric and Low Pressure Spraying) Porosity and Hardness. J. Vac. Sci. Technology A. 1985. V. A3, №6. pp.2483-2489.
3. Михайлов, В.В. Особенности электроискрового легирования титана и его сплавов. Дисс. на соиск уч. степени канд. техн. наук, Киев, 1977. -128 с.
4. Овчинников, Е.В. Структурные особенности нанокпозиционных покрытий, получаемых методом электроискрового легирования / Овчинников Е.В. [и др.] // Горная механика и машиностроение. - 2020. - № 1. - С. 93-100.

*Работы выполнены в рамках проекта БРФФИ T22МЛДГ-004.*

УДК 546.03

### СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МЕДИ: ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Павликов А.Ю., Сайкова С.В., Немкова Д.И., Карпов Д.В.  
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
hahanka@yandex.ru

**Аннотация.** В работе предложен новый, простой и удобный метод синтеза наночастиц феррита меди с использованием анионообменной смолы в ОН-форме. Полученные продукты охарактеризованы методами ПЭМ, РФА, вибрационной магнитометрии и ИК-Фурье спектроскопии.

**Ключевые слова:** наночастицы, феррит меди, анионообменный синтез, полисахариды, магнитные материалы

Шпинельные ферриты являются востребованными магнитными материалами. Так, например, наночастицы феррита меди нашли свое применение в биомедицине (доставка

лекарств, магнитно-резонансная томография, магнитное разделение клеток, выделение ДНК, а также в различных технологических применениях (накопители энергии, магнитные носители информации, спинтронные и электромагнитные устройства) [1-3].

В настоящей работе для получения наноразмерных порошков феррита меди предложен реакционно-ионообменный процесс – анионообменное осаждение, которое, как показано нами ранее [4], проводят в стационарных легко контролируемых условиях. С целью контроля размера и стабилизации получаемых частиц прекурсора на стадии осаждения нами были оптимизированы условия анионнообменного осаждения и использованы стабилизаторы – полисахариды с различной молекулярной массой и строением цепи (декстран-40, декстран-70 и инулин).

Важным фактором, определяющим применение материалов, содержащих феррит меди, является его структура. Особенность  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  заключается в искажении при обычных условиях кубической решетки объемного материала с образованием тетрагональной фазы ( $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ , пространственная группа  $I41/amd$ ), стабильной при комнатной температуре.

Целью данной работы является изучение влияния добавок полисахаридов и режимов синтеза на выход, химический и фазовый состав, а также размер и структуру частиц феррита меди, полученных с использованием метода анионообменного осаждения.

В ходе синтеза совместно осажденных гидроксидов меди и железа установлено, что наличие стабилизатора, его природа и молярная масса оказывают влияние как на химический состав и выход продукта анионообменного осаждения, так и на его фазовый состав после прокаливания. При использовании полисахаридов (декстрана-40, инулина) и без использования полисахаридов после прокаливания при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  были получены, по данным РФА (рисунок 1), продукты, содержащие чистую фазу феррита меди. В случае использования декстрана-70 продукты содержали примеси гематита.

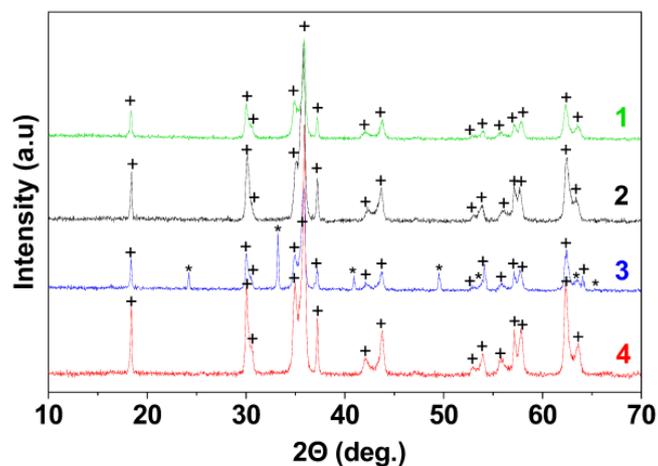


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : 1 – образец, полученный без полисахаридов, 2 – полученный с декстраном-40, 3 – полученный с декстраном-70, 4 – полученный с инулином; + -  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; \* -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Согласно полученным нами результатам, при прокаливании продуктов анионообменного осаждения при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч формируется смесь двух модификаций феррита меди: кубической ( $c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ ) и тетрагональной ( $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ ). Более подробно влияние температуры на формирование структуры феррита меди изучали методом высокотемпературной рентгенографии. На рисунке 2 представлены фрагмент рентгенограммы образцов в температурном интервале  $400\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$  в интервале углов ( $33\text{-}37^\circ 2\theta$ ), соответствующих основному рефлексу кубической шпинели  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . Образцы демонстрируют низкую степень кристалличности до  $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$  и формирование кубической структуры при дальнейшем повышении температуры. Однако кристаллизация образца, полученного с использованием декстрана-40, происходит при более высокой температуре, что вероятно связано с дополнительным «разрыхлением» структуры выделяющимися при

разложении полисахаридов газами. При температуре 900 °С в обоих образцах представлена только кубическая фаза феррита меди.

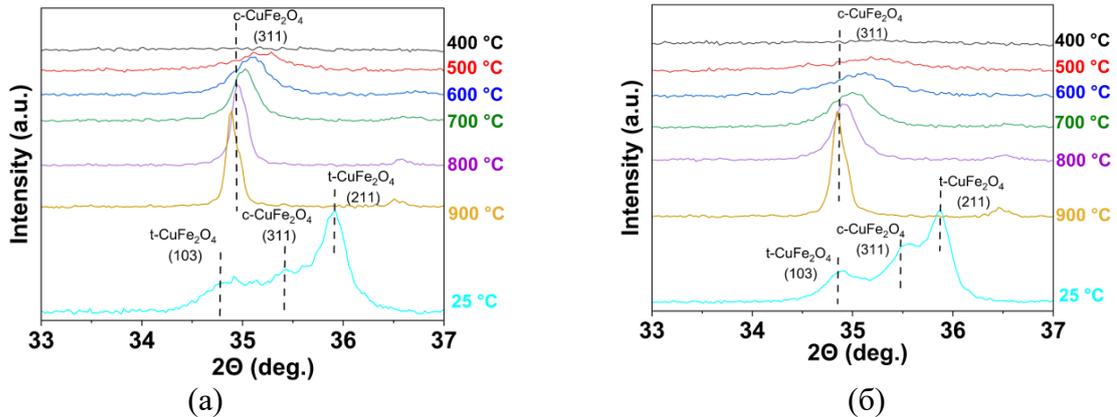


Рис. 2. Рентгенограммы образцов в температурном интервале 400-900°С в угловом интервале, соответствующему основному рефлексу кубической шпинели  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ; а) без использования полисахаридов б) с использованием декстрана-40

Минимальный размер нанокристаллитов получен при использовании декстрана со средней молекулярной массой ~40 000 г/моль. В процессе синтеза формируются однородные нанопорошки, состоящие из частиц с размером 15–20 нм (рисунок 3).

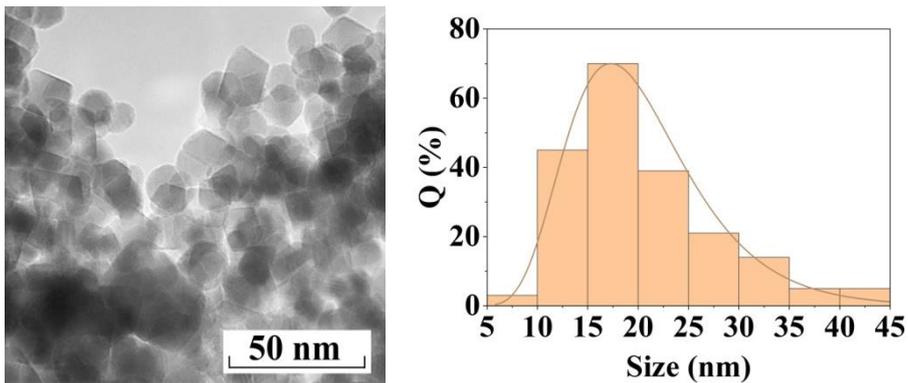


Рис. 3. Микрофотография и диаграмма распределения размеров частиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , полученных с использованием декстрана со средней молекулярной массой ~ 40 000 г/моль

На рисунке 4 показана зависимость намагниченности наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , полученных без полисахаридов и с декстраном-40 (образцы 1 и 2), от приложенного магнитного поля, измеренного при 298 К. Значения намагниченности насыщения ( $M_s$ ) оценивались в магнитном поле  $H = \pm 15$  кЭ. Наблюдаемое значение намагниченности насыщения ( $M_s$ ) образца 2 немного выше, чем у образца 1, из-за большего количества кубической фазы. Оба образца демонстрируют типичное ферримагнитное поведение. Поскольку магнитные моменты ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  сильно различаются, магнитные свойства  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  сильно зависят от распределения катионов в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях. Таким образом, магнитные свойства наночастиц феррита меди зависят от их структурных характеристик и могут быть настроены путем изменения параметров синтеза (молярного соотношения реагентов, используемых в реакции, температуры и времени термообработки, скорости охлаждения).

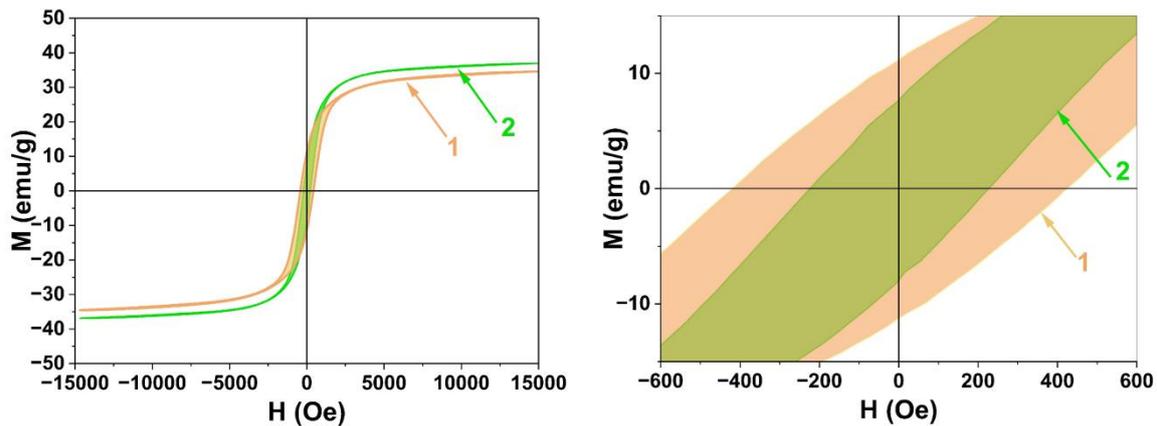


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса для наночастиц  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . (1 - без полисахаридов, 2 - с декстраном-40)

### Литература:

1. Mohamed I.A.A.M., Mohamed M.G.; et al. Insights on magnetic spinel ferrites for targeted drug delivery and hyperthermia applications // *Nanotechnology Reviews*. 2022. V.11 P. 372-413.
2. Avasthi A., Caro C., et al. Magnetic Nanoparticles as MRI Contrast Agents // *Surface-modified Nanobiomaterials for Electrochemical and Biomedicine Applications* 2020. V. 378 P.49-91.
3. Nam J.-H., Joo Y.-H., et al. Preparation of NiZn-ferrite nanofibers by electrospinning for DNA separation // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V.321 P.1389–1392.
4. Saikova S., Pavlikov A., et al. Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization // *Metals*. 2021. V.11 P.705.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 22-73-10047).*

УДК 542-06; 544-22; 666.9-16

## КОМПОЗИТЫ КОРУНД/ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ, ДИСПЕРСИОННО УПРОЧНЕННЫЕ ГЕКСААЛЮМИНАТОМ СТРОНЦИЯ

Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Сиротинкин В.П., Антонова О.С.,  
Баикин А.С., Пенькова О.И.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия*

lpodzorova@imet.ac.ru

**Аннотация.** Изучено влияние введения различного количества катионов стронция на стадии золь-гель синтеза прекурсоров порошковых систем  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$  на формирование гексаалюмината стронция, и связанные с этим изменения микроstructures и механические характеристики композитов на их основе. Полученные композиты имеют трехфазный состав, включающий твердый раствор на основе диоксида циркония и формирующиеся “in situ” в процессе спекания исходных наноразмерных порошков, модифицированных катионами стронция от 1 до 6 мол.%, фазы корунда и гексаалюмината стронция. Последняя фаза, кристаллизующаяся в виде длиннопризматических зерен, выполняет функцию дисперсионного упрочнения. Установлено, что при содержании модификатора в количестве 6 мол.% в композите с матрицей диоксида циркония формируется его кубическая форма, в отличие от композита с матрицей корунда, в котором сохраняется тетрагональная форма  $\text{ZrO}_2$ . Найден оптимальный состав композитов, соответствующий введению 1% модификатора, обеспечивающий высокие прочностные характеристики для двух видов композитов. Прочность при статическом изгибе от 700 до 850 МПа и трещиностойкость ( $K_{1c}$ ) от 10 до 11,2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

**Ключевые слова:** золь-гель, фазообразование, микроstructure, прочность, трещиностойкость

# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Керамические композиты системы оксидов алюминия и тетрагонального диоксида циркония, обладающие высокой прочностью и химической стойкостью, а также доказанными биоинертностью и биосовместимостью, используются как материалы для изделий в различных областях техники и медицины [1, 2]. Разработки новых материалов на их основе направлены на их устойчивости к хрупкому разрушению.

Одним из решений данного вопроса является создание дисперсионно-упрочненных композитов, включающих в керамической матрице частицы, имеющих габитус, отличный от зерен основной фазы. Такие включения выполняют роль препятствий для роста микро- и макротрещин, возникающих при нагружении материала.

Известно, что гексаалюминаты щелочноземельных элементов, кристаллизующиеся в виде длиннопризматических зерен, могут исполнять данную функцию [1, 3].

Целью работы стало изучение влияния введения различного количества катионов стронция на стадии золь-гель синтеза прекурсоров порошковых систем  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3$  на формирование гексаалюмината стронция, и связанные с этим изменения микроструктуры и механические характеристики композитов на их основе.

Исследование выполнено на композитах с матрицами диоксида циркония и корунда, отвечающих двум составам, соответственно,  $20Al_2O_3-80-n [3Yb 97Zr]O_2 - nSrO$  и  $50Al_2O_3-50-n[3Yb 97Zr]O_2 - nSrO$  ( $n=1,3,6$ ) (указано в мол.%).

Методика получения исходных порошков и композитов описана в публикации [4]. Обозначение композитов в тексте 20Al и 50Al.

Образцы композитов, полученные после спекания, имели различную пористость, что подтверждают результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов композитов

Параметр	Ед. измер., $\nabla \pm$	20Al Тсп.=1600°C			50Al Тсп.=1650°C		
		Содержание модификатора, %			Содержание модификатора, %		
		1	3	6	1	3	6
$\rho_{отн.}$	%, $\pm 0,1$	98,4	97,8	96,0	98,8	98,0	94,2
	г/см <sup>3</sup> , $\pm 0,01$	5,65	5,56	5,45	4,92	4,88	4,65
$P_{откр}$	%, $\pm 0,01$	0,05	0,10	2,1	0,05	0,06	0,70

Тсп. – конечная температура спекания;

$\rho_{отн.}$  – относительная плотность;

$P_{откр.}$  – открытая пористость

Дифрактометрия поверхности композитов всех составов показывает, что преобладающей фазой для образцов является твердый раствор диоксида циркония, что иллюстрирует рисунок 1.

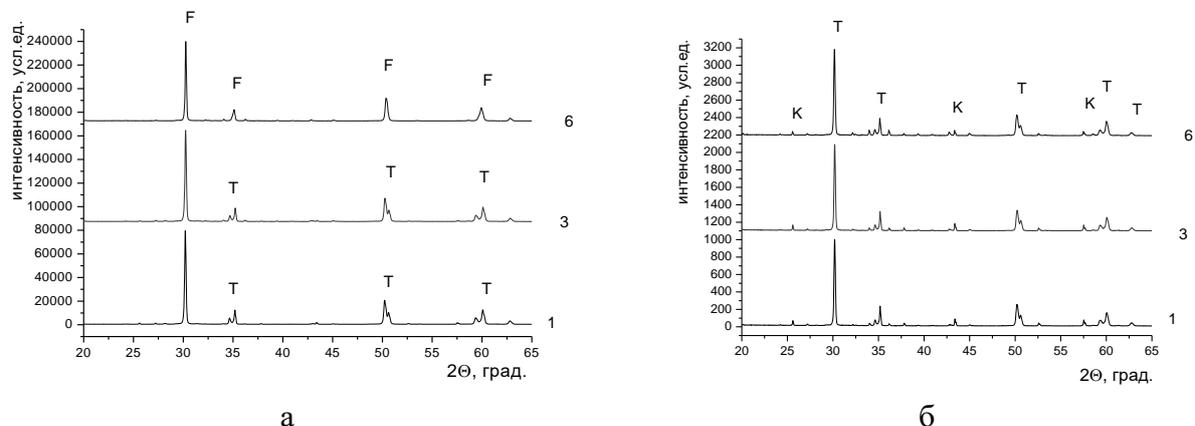


Рис.1. Общий вид дифрактограмм композитов, содержащих 1; 3 и 6 модификатора а) 20Al, б) 50Al. Обозначения: Т -  $ZrO_2$  тетрагональный; F -  $ZrO_2$  кубический; К-  $\alpha-Al_2O_3$

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Невысокая интенсивность дифракционных пиков алюминийсодержащих фаз обусловлена более низким значением массовых коэффициентов поглощения в сравнении с массовым коэффициентом диоксида циркония.

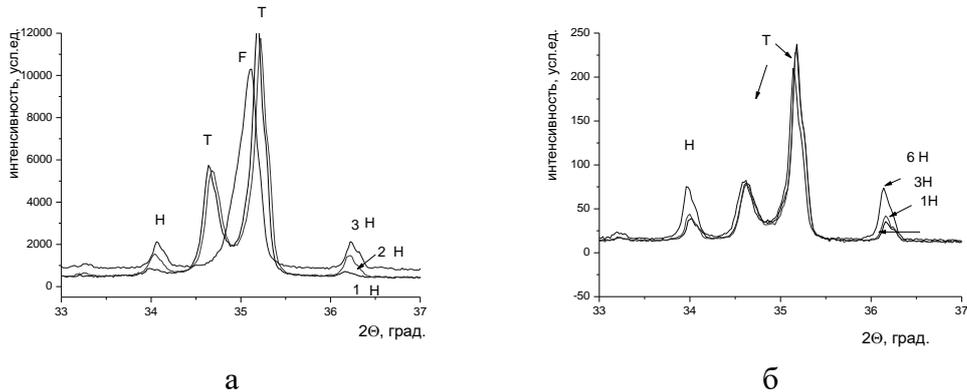


Рис.2. Фрагменты дифрактограмм в области углов, отвечающих основным рефлексам  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  а) 20Al б) 50Al. Обозначения: Т, F-  $\text{ZrO}_2$ ; H-  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Для выявления наличия фаз корунда и гексаалюмината стронция проведен детальный анализ дифрактограмм в области углов, соответствующих нахождению основных рефлексов искомых фаз:  $2\theta = 43,2-43,8^\circ$  для корунда (карточка PDF2 82-1399) и  $2\theta = 33-37^\circ$  для гексаалюмината стронция  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (карточка PDF2 080-1195). В качестве примера на рис.2 приведены фрагменты дифрактограммы, характеризующие присутствие фазы  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

Увеличение содержания модификатора соответствует повышению интенсивности рефлексов, отвечающих гексаалюминату стронция. В образцах 20Al повышение содержания модификатора до 6 % приводит к формированию твердого раствора на основе кубической формы диоксида циркония, что отражено на рисунках 1 и 2. О вхождение катионов стронция в структуру диоксида циркония описано в публикации [5].

Величины прочностных характеристик композитов коррелируют с составом композитов и содержанием модификатора, что иллюстрируют результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Прочностные характеристики композитов

Параметр	Ед. измер.	20Al			50Al		
		Содержание модификатора, %			Содержание модификатора, %		
		1	3	6	1	3	6
$\sigma$	МПа	820 $\pm 50$	500 $\pm 50$	270 $\pm 80$	700 $\pm 50$	630 $\pm 50$	400 $\pm 70$
$K_{Ic}$	МПа·м <sup>1/2</sup>	11,2 $\pm 0,5$	10,5 $\pm 0,5$	*	10,2 $\pm 0,2$	8,1 $\pm 0,3$	*
$HV$	ГПа	13,2 $\pm 0,5$	13,0 $\pm 0,5$	*	13,5 $\pm 0,2$	13,4 $\pm 0,2$	*

\*-измерения не проведены ввиду наличия высокой открытой пористости

$\sigma$  – прочность при статическом изгибе

$K_{Ic}$  – критический коэффициент интенсивности напряжений

$HV$  – микротвердость по Викерсу (при нагрузке 200 г)

Показано, что “in situ” в процессе спекания исходных наноразмерных порошков, модифицированных катионами стронция, формируется фазовый состав композитов, представленный фазами твердого раствора на основе диоксида циркония, корунда и гексаалюмината стронция. Установлено, что при содержании модификатора в количестве 6 мол.% в композите с матрицей диоксида циркония формируется его кубическая форма, в

отличие от композита с матрицей корунда, в котором сохраняется тетрагональная форма  $ZrO_2$ . Найден оптимальный состав композитов, соответствующий введению 1% модификатора, обеспечивающий высокие прочностные характеристики для двух видов композитов: прочность при статическом изгибе от 700 до 850 МПа и трещиностойкость ( $K_{Ic}$ ) от 10 до 11,2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

### Литература:

1. Chevalier J., Liens A., Revero H. et al. Forty Years after the Promise of «Ceramic steel?»: Zirconia Based Composites with a Metal Like Mechanical Behavior // Amer. Ceram. Soc. 2019. V. 103. I. 3. P.1482-1513.
2. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Брюханова И.И., Лоладзе Л.В. Новое поколение композитов на основе оксидных порошков // В сборнике: Перспективные материалы и технологии. Сборник материалов международного симпозиума. Под общей редакцией В.В. Рубаника. 2019. С. 452-454.
3. Naga S. M., Elshaer M., Awaad M., Amer A.A. Strontium Hexaaluminate ZTA Composites: Preparation and Characterization // Mater. Chemistry and Phys. 2019. V.232. P. 23-27.
4. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С., Пенькова О.И. Высокопрочные керамические композиты тетрагональный диоксид циркония/ корунд, содержащие гексаалюминат стронция // Неорган. Материалы. 2021, т. 57, № 2, С. 203-207
5. Sirotkin V.P., Podzorova L.I., Il'icheva A.A. Comparative X-ray diffraction study of the  $Yb_2O_3$  stabilized zirconia ceramics doped with SrO and CaO // Materials Chemistry and Physics. 2022, V.277. P.125496

*Работа выполнена согласно госзаданию № 075-01176-23-00*

УДК 544.7

### ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ $Cr-SnO_2$ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ БЫСТРОЙ И ЭКОЛОГИЧНОЙ УТИЛИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В РЕАЛЬНОЙ ПРОБЕ ВОДЫ

Подурец А.А., Бондаренко И.В., Кечин А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*  
anastasiia.podurets@gmail.com

**Аннотация.** Предложен подход к повышению фотокаталитической активности наночастиц  $Cr-SnO_2$  под видимым светом, основанный на регулировании количества кислородных вакансий и дефектов.

**Ключевые слова:**  $SnO_2$ , допирование, хром, фотокатализ, DFT.

В современном мире экологическое состояние вод мирового океана представляет угрозу здоровью человечества, так как используемые начиная с 20 века очистные сооружения не справляются с утилизацией современных химикатов. Поиск альтернативного способа безотходной очистки с низким потреблением энергии вызвал огромный интерес в научном сообществе к высокоэффективным фотокатализаторам, работающим под действием видимого света. В связи с этим внедрение широкозонных полупроводников на основе  $SnO_2$  (ширина запрещенной зоны 3,6 эВ), допированных ионами 3d элементов, оказалось эффективным в большом числе фотокаталитических систем. Однако до сих пор неизученным остается вопрос улучшения фотокаталитических свойств наночастиц  $Cr-SnO_2$ , проявляющих люминесцентные характеристики, позволяющие оценить степень загрязнения фотокатализатора. Целью данной работы является исследование взаимосвязи условий синтеза, структурных параметров и фотокаталитических свойств наночастиц  $Cr-SnO_2$  для химической очистки сточных вод.

Для этого нами были получены наночастицы  $Cr-SnO_2$ , с применением метода осаждения при pH 3 и 7 для инициирования медленной и быстрой реакции формирования наночастиц, концентрация допанта составляла 11, 20 и 33 мол. %. Наночастицы были

охарактеризованы набором физико-химических методов, включая РФА, ИК, ПЭМ, по результатам которых удалось установить, что полученные образцы представляют собой поликристаллические сферы диаметром 3 нм. С использованием КР и РФЭС спектроскопии проведена оценка количества структурных дефектов и кислородных вакансий. Установлено, что скорость формирования наночастиц оказывает влияние на их структурные параметры, а варьирование концентрации допанта позволяет регулировать количество дефектов, в том числе кислородных вакансий.

Проведенное тестирование фотокаталитической активности образцов на примере красителя метиленового голубого методом спектрофотометрии показало, что фотокаталитические свойства синтезированных наночастиц зависят от их химического состава, формы и структурных параметров. Для оптимального образца деградация красителей составляет 86% за 60 минут при использовании видимого излучения. Таким образом, полученные нами наночастицы  $\text{Cr-SnO}_2$ , являются перспективным материалом для энергоэффективной очистки сточных вод путем фотодегradации.

*Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.*

УДК 542.06

### КЕРАМИКА И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$

Преображенский И.И.<sup>1</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>1</sup>, Климашина Е.С.<sup>1</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>, Путляев В.И.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Кольский научный центр, Апатиты, Россия

preo.ilya@yandex.ru

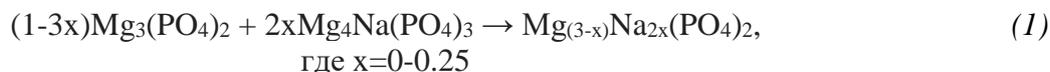
**Аннотация.** В работе были исследованы температурные превращения соединений системы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  –  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и возможность получения керамики на основе исследуемых соединений. Полученные керамические материалы могут быть перспективны в регенеративной хирургии.

**Ключевые слова:** двойные фосфаты магния-натрия, биокерамика, фазовые превращения, биоматериалы

В регенеративной медицине является актуальным поиск новых материалов с биологическими и физическими свойствами, сопоставимыми с человеческой костной тканью. В основном, усилия направлены на создание биокерамики [1, 2] и органонеорганических композитов [3]. В качестве альтернативы традиционно используемым фосфатам кальция возможно применение фосфатов магния, поскольку фосфаты магния характеризуются более высокой резорбируемостью и остеостимулирующей способностью [4]. Целью данной работы были синтез и исследование температурных превращений соединений системы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  –  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и дальнейшее получение биокерамических материалов.

Для исследования температурных превращений использовали смеси на основе синтезированных  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Синтез двойных фосфатов магния-натрия проводили, как описано нами ранее [5]. Двойной ортофосфат магния-натрия  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  получали твердофазным методом из взятых в стехиометрическом соотношении смесей  $\text{MgNaPO}_4$  и  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . Исходными реагентами для получения двойного фосфата магния-

натрия  $MgNaPO_4$  были пирофосфат магния  $Mg_2P_2O_7$ , полученный термическим разложением струвита  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , и карбонат натрия  $Na_2CO_3$  (х.ч.). Струвит был получен растворным методом из смеси  $(NH_4)_2HPO_4$  (х.ч.) и  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (х.ч.). Ортофосфат магния  $Mg_3(PO_4)_2$  получали твердофазным методом из оксида магния  $MgO$  и пирофосфата магния  $Mg_2P_2O_7$ . Расчет смесей для исследования фазовых отношений производили по формуле 1:



Рассматриваемая в работе бинарная система  $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_4Na(PO_4)_3$  содержит несогласованности относительно температур фазовых переходов. Температурный диапазон исследования был выбран от  $800^\circ C$  до  $1400^\circ C$ . Смесей на основе  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$ , взятые в различных массовых соотношениях (от  $x=0.05$  до  $x=0.25$ ) готовили с шагом коэффициента  $x=0.05$ . Полученные смеси исследовали методами рентгенофазового и термического анализов. РФА образцов проводили при их обжиге до заданной температуры и охлаждении до комнатной температуры со скоростью охлаждения около  $3^\circ/\text{мин}$ . На основе полученных данных было показано, что выше температур  $1000^\circ C$  наблюдается образование однофазного ортофосфата магния.

Исследование закономерности спекания образцов на основе смесей  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$  проводили при температурах  $800$ ,  $900$  и  $1000^\circ C$ . С увеличением температуры термообработки происходило увеличение размера зерен, и наибольший размер зерен был характерен для образца с соотношением компонентов  $50:50$ . Относительная плотность образцов составляла более  $70\%$  при термообработке при  $900$  и  $1000^\circ C$ .

Таким образом, в работе были изучены фазовые отношения в системе  $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_4Na(PO_4)_3$  по результатам термического анализа и РФА, что может быть использовано для получения керамических материалов. Полученные керамические материалы характеризуются плотной упаковкой зерен и могут быть перспективны для дальнейшего использования в регенерации поврежденных участков костной ткани.

### Литература:

1. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., и др. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738-745.
2. Сафронова Т.В. Неорганические материалы для регенеративной медицины // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 467-499.
3. Преображенский И.И., Путляев В.И. Трехмерная печать биосовместимых материалов на основе гидрогелей // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 6. С. 685-699.
4. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // Acta Biomaterialia. 2010. V. 6 № 2. P. 626-640.
5. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы  $Mg_4Na(PO_4)_3$ - $Mg_3(PO_4)_2$  в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 367-373.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00219).*

УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8

### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ОКСИДА СКАНДИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ $Y_2Al_5O_{15}-Sc_2O_3$

Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,*

*Москва, Россия*

protasov.a.s@muctr.ru

**Аннотация.** Получены нанодисперсные порошки иттрий-алюминиевого граната, а также граната с различным содержанием оксида скандия. Прекурсоры синтезированы различными вариантами метода осаждения. Введение спекающей добавки осуществляли соосаждением с гидроксидами иттрия и алюминия, а также попарным соосаждением с каждым компонентом и введением механическим смешением. Проведены исследования состава, структуры, морфологии полученных образцов прекурсоров и иттрий-алюминиевого граната. Исследована возможность применения порошков для получения высокоплотной керамики.

**Ключевые слова:** соосаждение, иттрий-алюминиевый гранат, морфология порошков, высокоплотная керамика.

Керамика из иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), обладая высокими физико-механическими показателями в сочетании с оптической прозрачностью в настоящее время является востребованным материалом во многих областях науки и техники. Технология получения высокоплотной керамики имеет определенные особенности и чрезвычайно требовательна к выбору как исходных веществ, так и к выбору методов, реализуемых на каждом технологическом этапе [1]. В частности, в выборе метода синтеза прекурсоров преследуются цели получения порошков с заданным составом структурой, морфологией, активностью к спеканию. Среди множества методов простотой своего исполнения, легкостью регулирования параметров выделяются различные вариации «мягкой химии», методов осаждения/соосаждения [2,3].

По результатам проведенных ранее исследований («Протасов А. С., Сенина М. О., Лемешев Д. О. Влияние методов и условий соосаждения на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната для получения высокоплотной керамики // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010») было установлено, что оптимальным вариантом осаждения для исследуемой системы при равных всех прочих условиях является обратное осаждение гидрокарбонатом аммония с получением непрочных агрегатов размером 0,5 -10 мкм, состоящих из наноразмерных частиц. В настоящей работе проводилось дальнейшее изучение влияния на состав, морфологию, структуру порошков прекурсоров иттрий-алюминиевый гранат – оксид скандия и на фазообразование в указанной системе, условий получения порошков, а также способов введения допанта.

Предварительно была проведена серия экспериментов по получению ИАГ-прекурсора с различными концентрациями стехиометрической смеси нитратов иттрия и алюминия параллельно прямым и обратным соосаждением. На рисунке 1 показаны сравнительные результаты лазерной гранулометрии и СЭМ изображения на вставках. Установлено, что размер агрегатов частиц, полученных методом прямого соосаждения, находится в диапазоне от 0,3 мкм до 90 мкм. Размер агрегатов, полученных методом обратного соосаждения, находится в диапазоне от 0,7 мкм до 200 мкм с более широким распределением. При этом выявлено, что концентрация ионов иттрия и алюминия, находящихся в стехиометрическом соотношении в растворах, в пределах от 0,03:0,05 моль/л до 0,21:0,35 моль/л (Y:Al), практически не влияет на размер получаемых агрегатов частиц порошков.

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

В дальнейшем использовали концентрации нитратов иттрия и алюминия: 0,21 и 0,35 моль/л. Оксид скандия вводили в количестве 2,5, 5, 10, 15, 20 мол. % по отношению к ИАГ. Прекурсоры получали тремя способами:

*Способ 1.* Соосаждение гидроксидов иттрия, алюминия, скандия.

*Способ 2.* Соосаждение гидроксидов алюминия и скандия. Гидроксид иттрия осаждался отдельно и вводился смешением в планетарной мельнице.

*Способ 3.* Совместное осаждение гидроксидов иттрия и скандия. Гидроксид алюминия осаждался и вводился отдельно.

Всеми способами так же получали прекурсоры иттрий-алюминиевого граната без добавки оксида скандия.

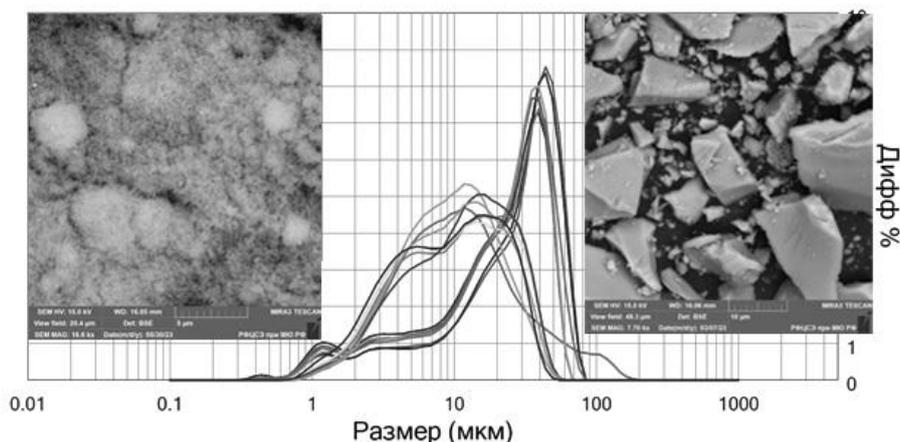


Рис. 1. Сравнение результатов лазерной гранулометрии и СЭМ порошков прекурсоров для серий экспериментов по обратному (кривые распределения слева) и прямому осаждению (кривые распределения справа).

Во всех экспериментах были получены рентгеноаморфные порошки в виде слабоагрегированных агломератов, состоящих из наноразмерных частиц. После синтеза образующие монофазный наноразмерный порошок иттрий-алюминиевого граната.

Параметры синтеза подбирали на основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии. На рисунке 2 представлены изображения ДСК для ИАГ и ИАГ+10% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (на вставке РФА синтезированного чистого ИАГ):

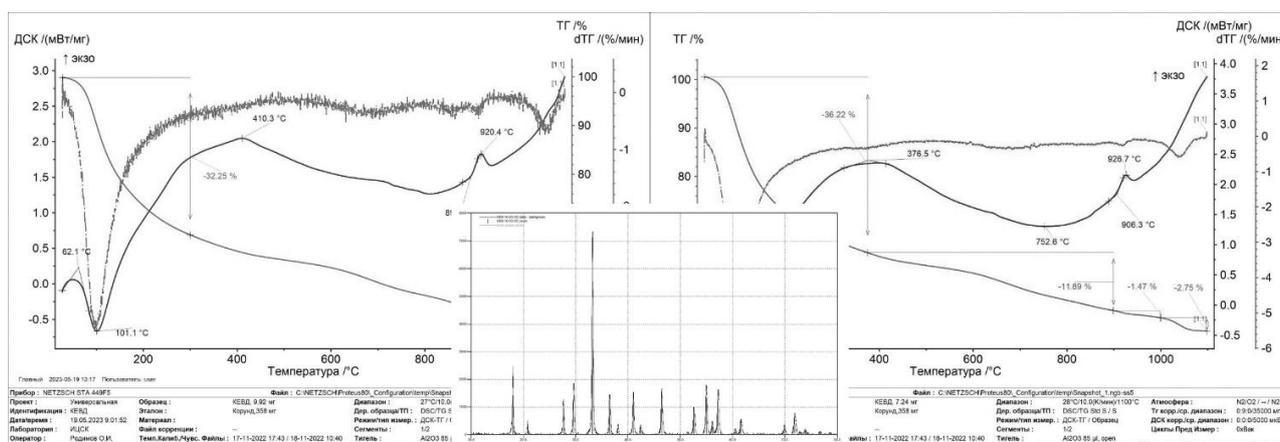


Рисунок 2. ДСК ИАГ (слева) и ИАГ+10% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (справа).

Также для изучения фазовой эволюции провели серии экспериментов синтеза ИАГ с различным содержанием скандия при температурах от 800 до 1000°C с шагом 50°C. Так на рисунке 3 приведены рентгенограммы порошков после синтеза при 950°C и параметры ячейки кристаллической решетки ИАГ:

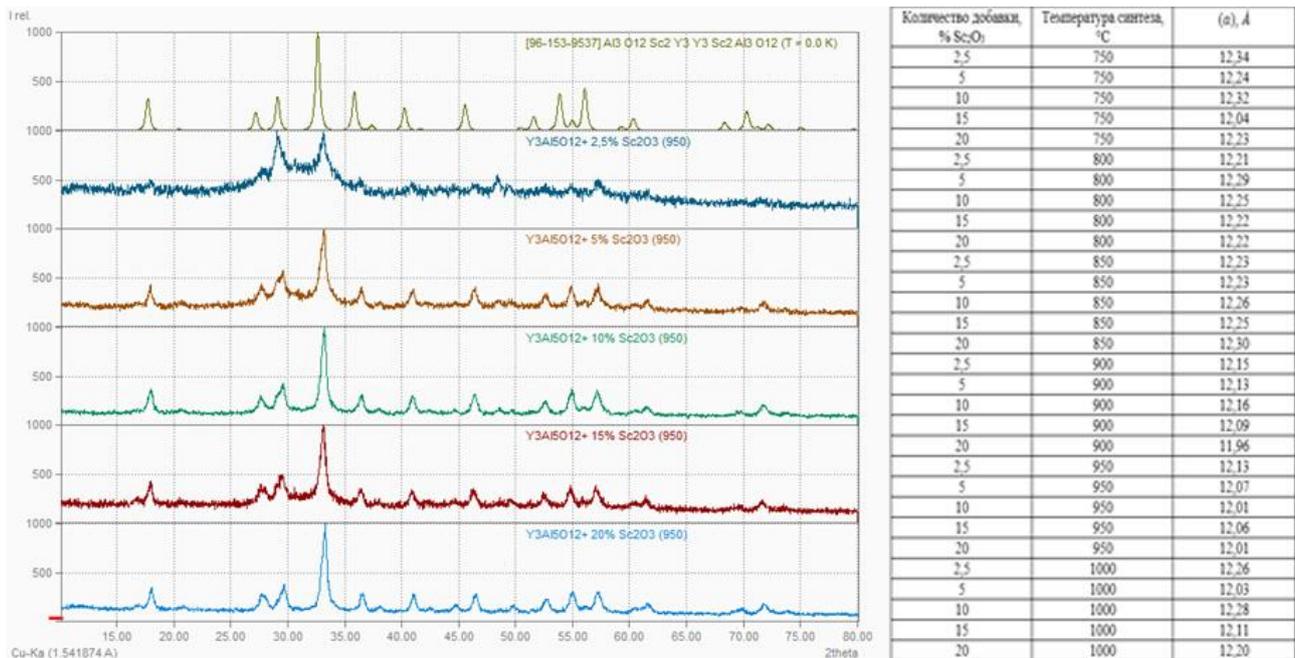


Рис. 3. РФА синтезированных порошков ИАГ-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 950°C и параметры кристаллической решетки.

Из полученных порошков получали образцы керамики. Порошки, полученные всеми способами проявили высокую активность к спеканию. Обжиг проводили в вакуумной печи, при температуре 1750°C проводили выдержки в течении 1, 2 и 3 часов. Ввиду высокой дисперсности и активности спекание проходило вероятно по механизму вязкого течения и фаза спекания завершалась до полного залечивания пор уже в первый час выдержки при максимальной температуре, особенно в образцах, содержащих спекающую добавку оксида скандия. Однако образцы с чистым ИАГ и ИАГ с небольшим содержанием скандия удалось спечь до плотного состояния с пористостью менее 0,5 % и плотностью 4,33 г/см<sup>3</sup>, обладающую прозрачностью.

В ходе работы было показано, что осаждением/соосаждением гидроксидов иттрия, алюминия, скандия можно получать высокодисперсные наноразмерные порошки прекурсоров иттрий-алюминиевого граната. В ходе работы полученные порошки иттрий-алюминиевого граната являются монофазными. В результате большого количества экспериментов и поставленных параллельных опытов получены данные, на основании которых можно судить об очень высокой воспроизводимости результатов в части гранулометрического, фазового состава и морфологии полученных порошков. Было показано, что увеличение содержания добавки оксида скандия увеличивает температуру синтеза, а также степень кристалличности порошков ИАГ. При увеличении концентрации добавки оксида скандия закономерно увеличивается параметр кристаллической решетки. Порошки иттрий-алюминиевого граната, полученные в ходе работы обладают весьма высокой активностью к спеканию. Введение добавок увеличивает активность порошков, что требует в дальнейшем оптимизации параметров проведения спекающего обжига.

## Литература

1. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой // Огнеупоры и техн. керамика. 1996. Vol. 1. P. 5–14.
2. Lach. et al. Transparent YAG material prepared from nano-powder with core-shell morphology // Ceramics International. 2019. Vol. 45, № 15. P. 19141–19147.
3. Wang L. et al. Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 661. P. 148–154.

УДК 546.05

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАНГАНИТА НИКЕЛЯ

Сайкова С.В.<sup>1,2</sup>, Немкова Д.И.<sup>1</sup>, Кроликов А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия  
ssai@mail.ru

**Аннотация.** В работе предложен способ получения одинаковых по морфологии наночастиц  $\text{NiMnO}_3$  с узким распределением по размерам ( $2,0 \pm 0,5$  нм) путём комбинации химического соосаждения ионов никеля и марганца и жидкостной ультразвуковой обработки полученного продукта. Наночастицы исследованы методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и др.

**Ключевые слова:** наночастицы, манганит никеля, ультразвуковая обработка

$\text{MnNiO}_3$  – это ферримагнитный материал со структурой ильменита [1]. Манганит никеля относится к мультиферроикам, т.е. сочетает магнитные и диэлектрические свойства. Как известно, для мультиферроиков характерно появление ионных сдвигов в кристаллической решетке при наложении внешнего магнитного поля, что позволяет использовать данный материал для создания сенсоров, каталитического разложения воды, а также в суперконденсаторах [2]. Наиболее перспективным направлением применения манганита никеля является фотокаталитическое разложение органических соединений.

В данной работе предложен способ получения одинаковых по морфологии наночастиц (НЧ)  $\text{NiMnO}_3$  с узким распределением по размерам ( $2,0 \pm 0,5$  нм) путём комбинации химического соосаждения ионов никеля и марганца и жидкостной ультразвуковой обработки полученного продукта.

Синтез частиц манганита никеля проводили методом щелочного соосаждения при температуре  $25^\circ\text{C}$  с последующей температурной обработкой продукта при  $450^\circ\text{C}$ . По данным рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии, полученный осадок представляет собой чистую фазу  $\text{NiMnO}_3$ , представленную частицами различной морфологии и размера: близкие к сферическим НЧ размером около 10 нм и более крупные наностержни шириной около 10 нм и длиной до 70-100 нм.

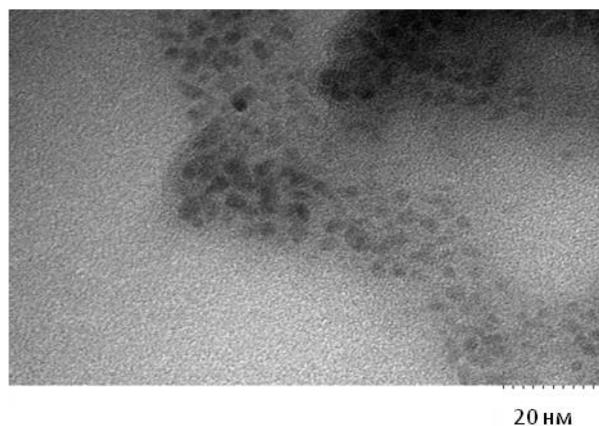


Рис. Микрофотография (ПЭМ) наночастиц манганита никеля, полученных в ходе УЗ-обработки продукта соосаждения никеля и марганца

Наночастицы исследованы методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и др. Показано, что полученные

монодисперсные наночастицы манганита никеля могут использоваться для фотокаталитического разложения органических красителей.

### Литература:

1. Bertaut E.F. Structure and ferrimagnetism of the ilmenite compound NiMnO<sub>3</sub> // J. of Appl. Phys. 2008. V. 29. №3. P. 247.
2. Cloud W.H. Crystal structure and ferrimagnetism in NiMnO<sub>3</sub> and CoMnO<sub>3</sub> // Phys. Rev. 1958. V. 111. P. 1046.-

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10047).*

УДК 549.62:541.141.7: 665.65

### ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОСИЛИКАТА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Саргсян А.А., Азатян Т.С., Князян Н.Б., Григорян Т.В., Казарян А.А., Арутюнян В.Р., Асланян А.М., Петросян А.А., Кочарян Л.К., Баграмян В.В.

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им М.Г. Манвеляна НАН РА, Ереван, Армения  
asargis@mail.ru*

**Аннотация.** Разработан микроволновый метод синтеза ортосиликата кадмия для фотокатализа из водорастворимых соединений кадмия и силиката натрия и испытана его фотокаталитическая активность.

**Ключевые слова:** микроволновая обработка, ортосиликат кадмия, фотокатализатор, метиленовый синий.

Силикаты кадмия благодаря своим специфическим физико-химическим свойствам, в настоящее время получили широкое применение: для получения оптического стекла, ИК-прозрачных стекол, электронных компонентов и защитного материала для гамма-излучения в качестве основы оптических преобразователей, эффективных люминесцентных материалов, электрохимического материала для хранения водорода и тд. [1-4]. Существуют различные способы получения силиката кадмия: традиционные, методы сжигания, осаждения, золь-гель методы и др. Одна из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения – разработка новых методов синтеза веществ, позволяющих снизить энергозатраты и сократить время образования целевых продуктов. К таким перспективным методам относится микроволновый (МВ) нагрев реакционных смесей. При этом существенно снижаются энергетические затраты по сравнению с известными способами проведения этих процессов [5]. МВ обработка - эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель работы – разработка нового микроволнового метода синтеза фотокатализатора-ортосиликата кадмия из водных растворов реагентов. МВ синтез ортосиликата кадмия из водных растворов силиката натрия и растворимых солей кадмия наиболее перспективен, прост в осуществлении и экономичен.

Для синтеза ортосиликата кадмия использовали нитрат кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> марки “х. ч.” и очищенный от красящих примесей растворы ортосиликата натрия - 2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>. Концентрации исходных водных растворов Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> составляли по 0,5 моль/л. Количество исходных реагентов рассчитаны согласно реакции



## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Синтез ортосиликата кадмия осуществляли взаимодействием растворов нитрата кадмия и ортосиликата натрия в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, в микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы Samsung. Условия синтеза: частота микроволн – 2,45 ГГц, температура -95-100°C, давление - атмосферное, время - 30 минут. После выдержки 30 минут, поддерживая рН среды 7,0, осадок отфильтровывали и тщательно отмывали от ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  горячей водой путем репульсации, после чего высушивали при температуре 105°C до влажности 8-10%. После сушки проводили термообработку ортосиликата кадмия в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы “Nabertherm” при различных температурах в течение двух часов. Для установления образовавшихся фаз проведены рентгенофазовые анализы (РФА) термообработанных образцов. Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). Рентгенофазовый анализ проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63,  $\text{CuK}\alpha$  излучение, термогравиметрический анализ - на приборе «Дериватограф» Q 1500. Диффузное отражение  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  определены на спектрометре Cary 60. Оптическую плотность растворов метиленового синего (МС) измеряли на спектрометре Cary 60. Фотокаталитическую активность термообработанного (650°C) ортосиликата кадмия определяли реакцией дегградации МС под УФ облучением при различных условиях. Исходная концентрация МС составляла 10 мг/л, количество раствора МС- 100 мл, количество катализатора - 100 мг, время УФ облучения - 5-60 мин. Для получения гомогенной массы раствор МС с катализатором перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 минут в темноте и полученную суспензию со свободным доступом воздуха облучали УФ-лампой Navigator. В каждые 5-10 мин брали пробы (около 2 мл), центрифугировали и анализировали. Концентрацию МС до и после облучения в присутствии катализатора определяли измерением оптической плотности фугата при 664 нм.

Химический анализ показал, что состав полученного ортосиликата кадмия соответствует формуле  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , влажность – 68-70 %, а после сушки 8-10%. Синтезированный ортосиликат кадмия представляет собой слабо-желтоватый, после сушки частично закристаллизованный тонкодисперсный порошок. Термический анализ высушенных образцов  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  показывает, что в режиме непрерывного повышения температуры исследуемые образцы теряют адсорбционную воду, а структурно связанная вода удаляется при более высоких температурах, что приводит к перестройке структуры. Наличие эндотермических эффектов при 326 °С, 459 °С и 520°C указывает на то, что вода в синтезированном гидросиликате находится в структурно неэквивалентных позициях. Потеря массы образца вследствие удаления ОН групп происходит до температуры 1400°C. Экзоэффект при 490°C на ДТА обусловлен фазовым переходом - кристаллизацией образца. Рентгенограмма ортосиликата кадмия указывает на образование кубической фазы  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS № 30-0723). Средний размер кристаллитов наночастиц  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ , рассчитанной по уравнению Шеррера, составляет 26,4 - 26,2 нм.

Каталитическая активность полученного фотокатализатора изучена по реакции разложения метиленового синего при УФ-облучении. Конверсия МС определена оптическим методом. На рис. 1. представлены оптические плотности растворов метиленового синего при различных значениях длины волны спектра до и после УФ облучения в течение 10- 60 минут.

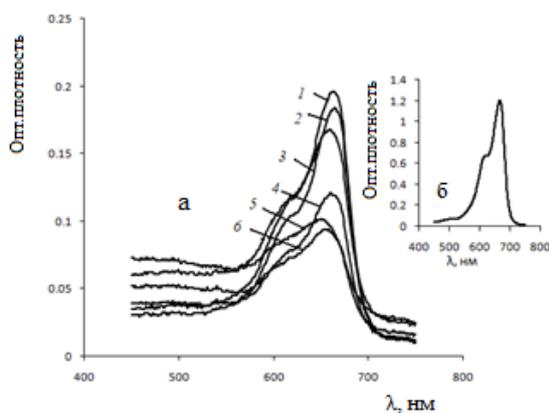


Рис. 1. Оптическая плотность растворов метиленового синего после облучения (а) 1-10 мин, 2- 20 мин, 3- 20 мин, 4- 40 мин, 5-50 мин, 9-60 мин и (б) до облучения

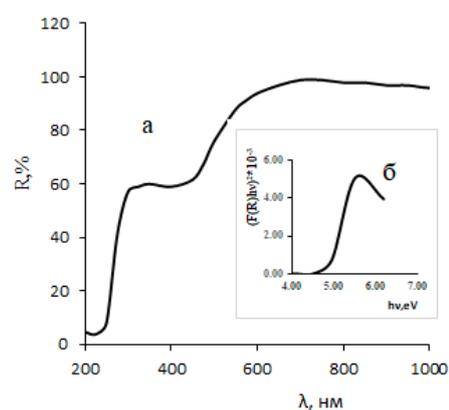
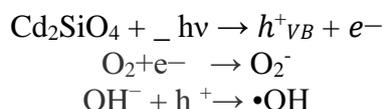


Рис. 2. Спектр диффузного отражения (а) и кривая зависимости  $(F(R) hv)^2$  от энергии света  $h\nu$  (б)

Определено диффузное отражение синтезированного и термообработанного ортосиликата кадмия. Спектр диффузного отражения и кривое зависимости  $(F(R) hv)^2$  от энергии света  $h\nu$  представлены на рис.2. По функции Кубелки-Мунка определена ширина запрещенной зоны  $Cd_2SiO_4$ ;  $\Delta E_g = 4,75$  эВ.

При действии на ортосиликата кадмия (фотокатализатор) УФ-излучения с энергией равной или большей ширине запрещенной зоны происходит генерация электронно-дырочной пары ( $e^- h^+$ ). Фотогенерированные положительно заряженные дырки валентной зоны реагируют с адсорбированной на поверхности  $Cd_2SiO_4$  водой, либо гидроксогруппами. Данный процесс приводит к образованию радикала  $\bullet OH$ , обладающего сильными окислительными свойствами. Электроны зоны проводимости реагируют с акцепторами электронов - адсорбированным на поверхности растворенного в воде кислорода. Образуются радикалы  $O_2^-$ .



Образованные таким образом высокоактивные радикалы  $O_2^-$  и  $\bullet OH$  окисляют адсорбированных на поверхности фотокатализатора МС с образованием промежуточных соединений, которые, разлагаясь, образуют неорганические вещества. В присутствии катализатора степень разложения МС достигает 85-93% через 30-60 минут облучения. Реакция разложения метиленового синего на синтезированном катализаторе практически завершается за 30 минут под УФ облучением. Экспериментальные данные фотокаталитического разложения МС под УФ излучением показывают, что синтезированный ортосиликат кадмия обладает высокой фотокаталитической активностью.

## Литература:

- 1.Kh. S. Shaaban · W. M. Abd-Allah · Y. B. Saddeek. Gamma rays interactions with CdO-doped lead silicate glasses. // Optical and Quantum Electronics (2020) 52:3. <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2094-3>
- 2.Xavier Forestierb, Jarosław Cimekc, Ireneusz Kujawa, Rafał Kasztelanicc, Dariusz Pysz, Krzysztof Orliński, Ryszard Stępień, Ryszard Buczyński. Study of SiO<sub>2</sub>-PbO-CdO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system for mid-infrared optical elements. // Journal of Non-Crystalline Solids. Volumes 503–504, 5 January 2019, Pages 52-61. [doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.019](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.019)
- 3.Xiaofei Qu, Fang-lin Du, Lixin Cao. Preparation and Properties of CdSiO<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Er<sup>3+</sup> Phosphor. //Advanced Materials Research Vol. 873 (2014) pp 831-836. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.873.831
- 4.Maryam Masjedi-Arania, Masoud Salavati-Niasari. Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>/Graphene nanocomposite: ultrasonic assisted synthesis, characterization and electrochemical hydrogen storage application// Ultrasonics Sonochemistry 43: 136-145, 2018 DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.01.009
5. Hayes Brittany. Microwave synthesis. CEM publishing, 2002. 296p.

*Работа выполнена при поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта №21Т-1Д146.*

УДК 666.3

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Северенков И.А.<sup>1</sup>, Алексеев М.К.<sup>1</sup>, Зайчук Т.В.<sup>1</sup>, Анашкина А.А.<sup>1,2</sup>, Спиридонов Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: ivan-severenkov@mail.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрен способ изготовления керамических дисков с водопоглощением менее 0,1 %, из стекол стронцийалюмосиликатного состава, методом полусухого прессования.

**Ключевые слова:** керамика, стронцийалюмосиликатные стекла, полусухое прессование.

Стеклокристаллические материалы стронцийалюмосиликатной системы обладают высокими показателями физико-механических, термических и электрических характеристик, благодаря чему их применение в радиотехнической сфере является перспективным.

Одним из способов изготовления изделий из радиопрозрачных стеклокристаллических материалов является керамическая технология [1]. В качестве метода изготовления керамических изделий из стронцийалюмосиликатных стекол предлагается метод полусухого прессования [2].

Исследования проводились на пресс-порошках из стекла стронцийалюмосиликатного состава, с модифицирующими добавками  $\text{CaF}_2$  (1%) и  $\text{CaF}_2$  (2%) +  $\text{ZnO}$  (1%), со средним размером частиц порядка 10 микрон и удельной поверхностью 1,1 м<sup>2</sup>/г.

На первом этапе прессование проводилось в цилиндрической форме диаметром 30 мм. В качестве связки использовались 5% раствор синтамида-5К и 10% раствор поливинилпирролидона в воде. Пресс-порошок увлажнялся на 10% от сухой массы, прессование проводили при удельном давлении 139 МПа.

Образец, в котором использовался синтаמיד-5К имел рыхлую структуру и разрушался, в то время как образец с поливинилпирролидоном имел плотную прессовку. Данный эффект связан с тем, что поливинилпирролидон обладает свойствами связующего.

После прессования образцы обжигались в лабораторной электрической печи по следующим режимам:

1.  $T_1 = 760$  °С,  $\tau_1 = 1$  ч;  $T_2 = 1350$  °С,  $\tau_2 = 5$  ч;  $v = 300$  °С/ч.

2.  $T_1 = 760$  °С,  $\tau_1 = 1$  ч;  $T_2 = 1370$  °С,  $\tau_2 = 7$  ч;  $v = 300$  °С/ч.

После обжига были определены плотность, пористость и водопоглощение образцов методом гидростатического взвешивания (таблица 1).

Таблица 1. Свойства образцов

Режим обжига	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , %	$W$ , %
1	2,54	17,08	6,72
2	2,84	0,51	0,18

Как видно из данных лучший результат по свойствам получается у образцов, обожжённых по второму режиму.

На втором этапе прессование проводилось в цилиндрической форме диаметром 60 мм, связкой выступал поливинилпирролидон. В ходе работы было обнаружено, что невозможно получить качественную прессовку в диапазоне давлений от 104 до 17 МПа, у всех образцов наблюдалась перепрессовка (рисунок 1).

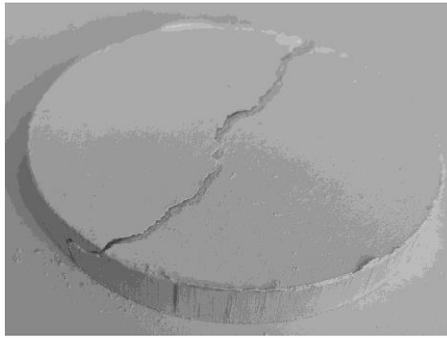


Рисунок 1. Образец с перепрессовкой

Выявленный эффект, предположительно, связан с гидратацией порошка стекла в процессе увлажнения, создающей расклинивающее воздействие между частицами порошка при снятии давления.

Решением данной проблемы является использование безводной связки. В качестве связующего предложено использование натурального каучука в количестве 1% сухого вещества к массе порошка. Источником каучука выступал резиновый клей тип А, разбавленный бензином, для удобного введения в порошок. Прессование образцов проводилось при давлении 34 МПа (рисунок 2). Все полученные образцы не имели дефектов.

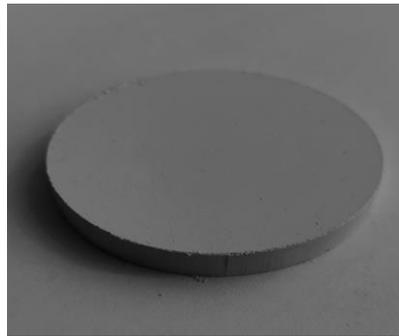


Рисунок 2. Образец на каучуковой связке.

Обжиг образцов проводили по режиму:  $T_1 = 760$  °С,  $\tau_1=1$  ч;  $T_2 = 1375$  °С,  $\tau_2=7$  ч;  $v= 300$  °С/ч. После обжига были определены плотность, пористость и водопоглощение образцов методом гидростатического взвешивания (таблица 2).

Таблица 2. Свойства образца

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , %	$W$ , %
2,92	0,04	0,02

Таким образом, экспериментально показано, что использование безводной связки на основе каучука позволяет получить материал с требуемыми параметрами. Использование связок на водной основе недопустимо, по причине гидратации частиц порошка, вызывающей перепрессовку образцов.

### Литература:

1. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 3. Технология изготовления кварцевых и стеклокристаллических обтекателей, проблемы и перспективы улучшения. //Новые огнеупоры, 2010, №8, с43-49
2. Харитонов Д.В., Тычинская М.С., Анашкина А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О. Керамические материалы для авиации и космоса //Учебное пособие РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2022, ISBN 978-5-7237-1994-1 (12 декабря 2022 года), - 120 с

УДК 546.05, 666.3-16, 535.8

### СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Сенина М.О., Мартюхова Д.А., Попова Н.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*  
senina.m.o@muctr.ru

**Аннотация.** Работа посвящена получению субмикронных порошков стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония методом обратного гетерофазного соосаждения. Рассмотрены перспективы применения синтезированного порошка для получения керамических высокотемпературных волокон.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, обратное соосаждение, высокотемпературная керамика

Керамические материалы не имеют альтернативы в условиях длительного воздействия температуры в окислительной среде выше 1200 °С, обладают хорошей износостойкостью, отличными антикоррозионными свойствами и прочностными характеристиками [1].

Волокнистая теплозащита на основе оксидных поликристаллических волокон заняла прочное место на рынке теплозащитных материалов. Основными достоинствами данного класса материалов является низкая плотность, позволяющая существенно снизить массу тепловых установок, высокая степень теплоизоляции и стойкость к окислению при высоких температурах. Возможность получения дискретных и непрерывных волокон диаметром от 1 до 20 мкм позволяет изготавливать широкий ассортимент теплозащитных материалов. Упрочнение таких материалов входит в круг задач современных разработчиков [1]. С применением принципиально новых связующих по такому принципу были разработаны новые теплозащитные материалы на основе нитевидных кристаллов нитрида кремния, кварцевых волокон и волокон оксида алюминия, работоспособные до температуры 1250°С. При очень невысокой плотности (0,15 и 0,25 г/см<sup>3</sup> соответственно), они обладают очень низкой теплопроводностью [2-5].

Помимо повышенной прочности к современным волокнистым теплозащитным материалам предъявляются требования по работе при более высоких температурах. Рабочие температуры некоторых частей летательных аппаратов достигают 2500 °С и выше в окислительной среде. В таких условиях хорошо рекомендуют себя более тугоплавкие соединения, из которых также возможно получение поликристаллических волокон. Наиболее перспективный с этой точки зрения материал – диоксид циркония.

Один из способов повышения прочности волокнистых материалов заключается в повышении прочности самого волокна. Этого можно достичь, получая мелкокристаллические волокна, что, в свою очередь, возможно при использовании субмикронных и наноразмерных порошков.

Целью исследования был синтез порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с добавкой оксида алюминия.

Порошок в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> получали методом обратного соосаждения солей оксихлорида циркония, хлорида иттрия хлорида алюминия с последующим распылением в раствор осадителя (водный раствор аммиака). В обоих случаях концентрация оксида иттрия в композиции составила 10 мол. % для полной стабилизации диоксида циркония в кубической фазе; концентрация оксида алюминия составила 15 мас. %. Далее осуществлялся помол порошка-прекурсора в среде спирта в мельнице планетарного типа с мелющими телами из высокочистого диоксида циркония в течение 40 мин. Синтез порошка осуществлялся в печи с карбидкремниевыми нагревателями при температурах 750 и 1100 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

В ходе исследования согласно данным рентгенофазового анализа были получены порошки кубического  $ZrO_2$ . На рис. 1 приведены изображения микроструктуры порошков.

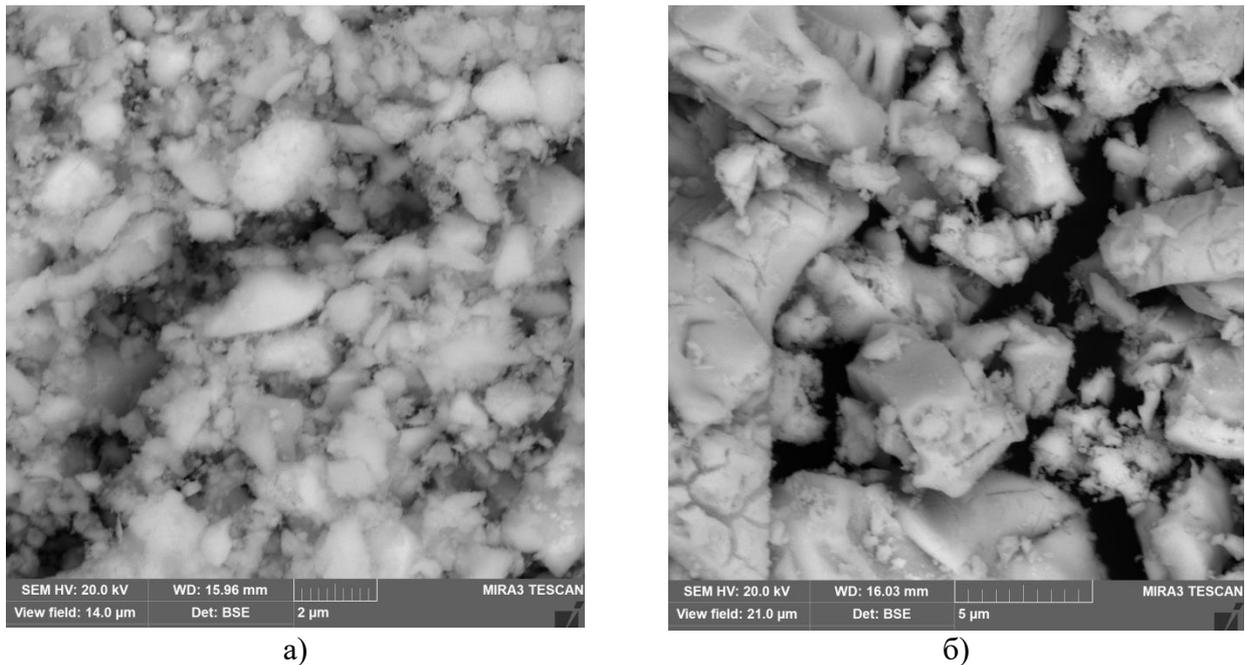


Рис. 1. Микроструктура порошков  $ZrO_2$ , синтезированных при температуре 750 °С (а) и 1100 °С (б).

В ходе работы получены порошки субмикронного и нанометрового размера. Однако, стоит отметить, что в случае синтеза при более низкой температуре удалось получить более дисперсный порошок с размером агрегатов 0,5-3 мкм. Агрегаты рыхлые, непрочные и состоят из частиц размером до 50 нм. Порошок, полученный при 1100 °С состоит из более крупных и плотных агрегатов размером 1-10 мкм, присутствуют также и более мелкие частицы. Повышение температуры синтеза порошка способствует активной агрегации и укрупнению частиц, что в дальнейшем может негативно сказаться на получении тонких керамических волокон из таких порошков.

Порошки, синтезированные при 750 °С, обладающие размерами порядка нанометров, более перспективны для получения поликристаллических волокон, так как будут способствовать формированию более мелкокристаллической плотной структуры и прочных волокон. Также из такого порошка возможно получение наполненных непрерывных керамических волокон.

### Литература:

1. Гращенков Д.В., Балинова Ю.А., Тинякова Е.В. Керамические волокна оксида алюминия и материалы на их основе // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 14-22.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» - инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3-9.
3. Особенности механизма пар-жидкость-твердая фаза при росте нитевидных кристаллов тугоплавких соединений / В.Н. Грибков, А.С. Исайкин, Б.В. Щетанов, Э.Л. Уманцев, А.А. Мукасеев // Физика и химия обработки материалов. 1973. №3. С. 62-67.
4. Грибков В.Н., Щетанов Б.В., Бабашов В.Г. непрерывные волокна окиси алюминия: методы получения, свойства и применение в композиционных материалах // В. Сб.: Композиционные материалы. 1984. С. 66-79.
5. Щетанов Б.В., Ивахненко Б.В., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы // Российский химический журнал. – 2010. Т. LIV. №1. С.12-19.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д. И. Менделеева. Номер проекта 2022-065*

УДК 544.015.4:546.650'42'73

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ $\text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{LnCoO}_{3-\delta}$ (Ln=Eu, Dy)

Соломахина Е.Е., Умуракова Л.Ф., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксенова Т.В.  
Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
e.e.solomakhina@urfu.ru

**Аннотация.** Исследованы фазовые равновесия в квазибинарной системе  $\text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{LnCoO}_{3-\delta}$  (Ln=Eu, Dy) при 1373 К на воздухе. Определены области гомогенности и кристаллическая структура оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln=Eu, Dy). Изучена кислородная нестехиометрия кобальтитов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  в интервале 298–1373 К на воздухе.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, сложные оксиды, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия

Многочисленные исследования сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, обусловлены перспективой их практического использования в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1], кислородпроницаемых мембран [2], магнитных материалов [3] и т.д.

Образцы для исследования общей формулой  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln=Eu, Dy) были получены по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали оксиды  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (99.99%), карбонат  $\text{SrCO}_3$  (ос.ч.), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов и металлический кобальт, полученный восстановлением из  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.д.а.) при 673–873 К в потоке водорода. Заключительный отжиг проводили при 1373 К на воздухе в течение 60–80 часов, с последующей закалкой образцов на комнатную температуру со скоростью ~500 град/мин. Фазовый состав полученных оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции. Уточнение структурных параметров анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «Fullprof 2011». Кислородную нестехиометрию изучали методом термогравиметрического анализа в температурном интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютное значение кислородного индекса определяли методом йодометрического титрования на образцах, медленно охлажденных с 1373 К до комнатной температуры на воздухе, и методом полного восстановления образцов водородом (10%  $\text{N}_2$ +90%  $\text{H}_2$ ) при 1423 К в термогравиметрической установке.

Кристаллическая структура крайнего члена ряда  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. Рентгенограмма закаленного с 1373 К на воздухе  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки с параметрами  $a=5.4651 \text{ \AA}$ ,  $b=15.719 \text{ \AA}$  и  $c=5.5994 \text{ \AA}$  (пр. гр. *Imma*), тогда как на рентгенограмме медленно охлажденного с 1373 К до комнатной температуры кобальтита стронция  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  зафиксированы примесные рефлексы, относящиеся к бинарному оксиду  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15-\delta}$  и оксиду кобальта  $\text{CoO}$ . Согласно данным высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракции [4],  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  при 1373 К на воздухе кристаллизуется в идеальной кубической структуре с параметром решетки  $a=3.887 \text{ \AA}$  (пр. гр. *Pm-3m*).

Для установления возможности образования твердых растворов на основе кобальтита  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln=Eu, Dy) в интервале составов  $0.1 \leq x \leq 0.9$ .

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что кристаллическая структура оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (Ln=Eu, Dy) существенно зависит от концентрации введенного лантаноида ( $x$ ). Стронций обогатненные составы с  $0.1 \leq x \leq 0.15$  подобно незамещенному кобальтиту  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  кристаллизуются в идеальной кубической структуре

(пр. гр. *Pm-3m*). Дальнейшее увеличение концентрации лантаноида, замещающего стронций в  $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ , приводит к изменению кристаллографической симметрии. Структура твердых растворов  $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$  с  $0.2 \leq x \leq 0.4$  для  $Ln=Eu$  и  $0.17 \leq x \leq 0.25$  для  $Ln=Dy$  была описана в рамках тетрагональной суперячейки  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ , где  $a_p$  – параметр базового перовскита, которая формируется из-за упорядоченного расположения в А-подрешетке катионов Ln и Sr и упорядочения кислородных вакансий. Для всех однофазных сложных оксидов  $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$  ( $Ln=Eu, Dy$ ) методом полнопрофильного анализа Ритвелда определены параметры элементарных ячеек. Установлено, что введение лантаноида в подрешетку стронция в  $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$  приводит к монотонному уменьшению параметров и объема элементарных ячеек, что связано с размерным эффектом.

Для изучения влияния условий термической обработки на кристаллическую структуру кобальтитов диспрозия-стронция, сложный оксид состава  $Sr_{0.15}Dy_{0.85}CoO_{3-\delta}$ , кристаллизующийся в идеальной кубической структуре при 1373 К, был медленно охлажден до комнатной температуры на воздухе со скоростью 100 К/час. Согласно данным рентгеновской порошковой дифракции на дифрактограмме  $Sr_{0.15}Dy_{0.85}CoO_{3-\delta}$  при углах рассеивания  $2\theta \approx 21^\circ$  и  $2\theta \approx 39^\circ$  присутствовали сверхструктурные рефлексы, указывающие на формирование тетрагональной суперячейки  $2a_p \times 2a_p \times 4a_p$ . Таким образом, изменение условий закалки кобальтита  $Sr_{0.15}Dy_{0.85}CoO_{3-\delta}$  приводит к переходу от кубической при 1373 К к тетрагональной при 298 К структуре.

Рентгенограмма обогащенного европием сложного оксида  $Sr_{0.1}Eu_{0.9}CoO_{3-\delta}$ , подобно незамещенному  $EuCoO_{3-\delta}$ , была проиндексирована в рамках орторомбически искаженной перовскитоподобной ячейки (пр. гр. *Pbnm*) с параметрами элементарной ячейки:  $a=5.268 \text{ \AA}$ ,  $b=5.366 \text{ \AA}$  и  $c=7.483 \text{ \AA}$ .

На дифрактограммах образцов номинального состава  $Sr_{1-x}Eu_xCoO_{3-\delta}$  с  $0.1 < x < 0.6$  зафиксированы рефлексы, относящиеся к двум типам твердых растворов: с орторомбической (пр. гр. *Pbnm*) и тетрагональной (пр. гр. *I4/mmm*) структурами. Образцы  $Sr_{1-x}Dy_xCoO_{3-\delta}$  с  $0.0 < x \leq 0.3$  были трехфазны и содержали в равновесии граничный твердый раствор  $Sr_{0.25}Dy_{0.75}CoO_{3-\delta}$ , оксиды CoO и  $Dy_2O_3$ .

Методом термогравиметрического анализа для оксидов  $Sr_{1-x}Eu_xCoO_{3-\delta}$  с  $0.6 \leq x \leq 0.8$  и оксида  $Sr_{0.15}Dy_{0.85}CoO_{3-\delta}$  получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Установлено, что содержание кислорода в оксидах  $Sr_{1-x}Eu_xCoO_{3-\delta}$  увеличивается с увеличением концентрации европия от  $2.67 \pm 0.01$  для  $x=0.2$  до  $2.87 \pm 0.01$  для  $x=0.4$ . Это связано с тем, что гетеровалентное замещение  $Sr^{2+}$  на  $Eu^{3+}$  приводит к образованию положительно заряженных дефектов  $Eu_{Sr}^\bullet$ , что препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода  $V_O^\bullet$ . Содержание кислорода в кобальтите состава  $Sr_{0.15}Dy_{0.85}CoO_{3-\delta}$ , определенное методом йодометрического титрования, составило при 298 К на воздухе  $2.66 \pm 0.04$ .

### Литература:

1. Navarrete L., Hannahan C., Serra J.M. Reversible electrodes based on B-site substituted  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  for intermediate temperature solid-oxide cells // Solid State Ionics. 2022. V. 376. P. 115851.
2. Chen Z., Ran R., Zhou W., Shao Z., Liu S. Assessment of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  ( $y=0.0-1.0$ ) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. № 25. P. 7343-7351.
3. Campos M.F., Rodrigues D. High technology applications of barium and strontium ferrite magnets // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 881. P. 134-139.
4. Volkova N.E., Maklakova A.V., Gavrilova L.Ya., Cherepanov V.A. Phase equilibria, crystal structure and properties of intermediate oxides in the  $Sm_2O_3$ -SrO-CoO system // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 26. P. 3285-3292.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FEUZ-2023-0016).*

УДК 544

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $M'_2MoO_4-M''_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$

( $M' = Na, Ag; M'' = Rb, Cs; R = Bi, In$ )

### И ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $M'M''_2R(MoO_4)_3$ ( $M'M''R = NaCsBi, AgCsBi, AgRbIn$ )

Спиридонова Т.С.<sup>1</sup>, Солодовников С.Ф.<sup>2</sup>, Савина А.А.<sup>3</sup>, Юдин В.Н.<sup>2</sup>, Хайкина Е.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

<sup>2</sup> Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

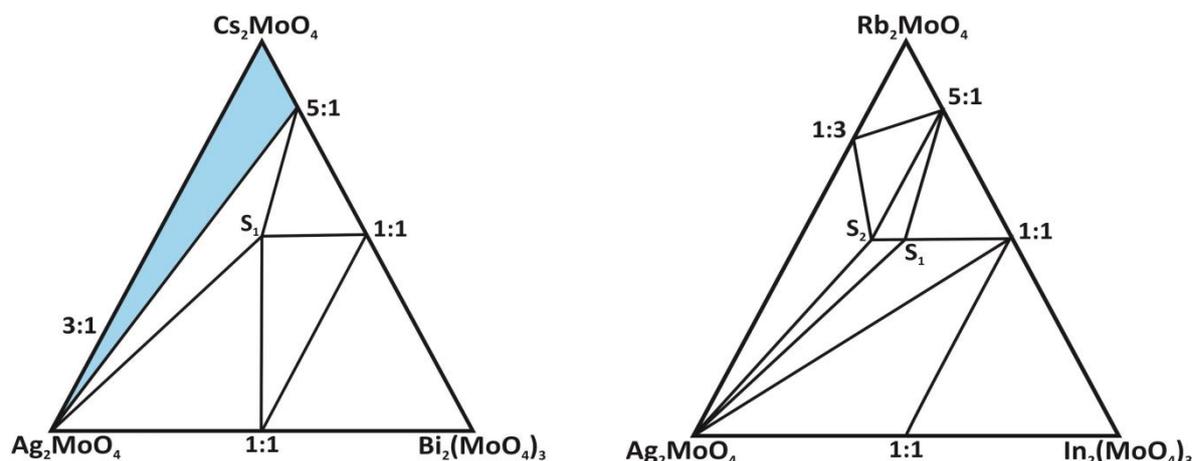
spiridonova-25@mail.ru

**Аннотация:** Исследованы тройные молибдаты состава  $M'_2M''R(MoO_4)_3$  ( $M'M''R = NaCsBi, AgCsBi, AgRbIn$ ), выявленные при изучении систем типа  $M'_2MoO_4-M''_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M'M'' = NaCs, AgCs, NaRb, AgRb$ ). Установлено их строение, изучены термическое расширение и ионопроводящие свойства.

**Ключевые слова:** фазообразование, тройные молибдаты, структура, функциональные свойства.

Поиск и дизайн новых функциональных твердофазных неорганических материалов – одно из основных направлений современной химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения. Значительное внимание при этом уделяется синтезу, изучению строения и свойств сложных оксидов, среди которых важное место занимают простые, двойные и тройные молибдаты, известные как сегнетоэлектрические, лазерные, нелинейно-оптические, ионопроводящие и другие материалы. Поиск таких материалов среди молибдатов был бы невозможен без интенсивных исследований соответствующих физико-химических систем.

В настоящей работе представлены результаты изучения систем  $M'_2MoO_4-M''_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M' = Na, Ag; M'' = Rb, Cs; R = Bi, In$ ) и характеристики выявленных в ряде из них тройных молибдатов состава  $M'M''_2R(MoO_4)_3$ . На рисунке в качестве примера приведены диаграммы субсолидусных областей систем  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $MR = CsBi, RbIn$ ).



Субсолидусные фазовые диаграммы систем  $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$   
( $MR = CsBi, RbIn$ ).

$S_1 - AgM_2R(MoO_4)_3$ ;  $S_2 - Ag_7Rb_{11}In_4(MoO_4)_{15}$ .

Голубым цветом окрашена неквазитройная область.

Тройные молибдаты  $M'M''_2R(MoO_4)_3$  ( $M'M''R = NaCsBi, AgCsBi, AgRbIn$ ) получены в поли- и монокристаллическом состояниях, установлена последовательность химических превращений, протекающих при их твердофазном синтезе, определено кристаллическое строение данных фаз. Установлено, что  $NaCs_2Bi(MoO_4)_3$  (пр. гр.  $R3c, Z = 12$ ) [1] и

$\text{AgRb}_2\text{In}(\text{MoO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 12$ ) [2] относятся к новым структурным типам, а  $\text{AgCs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  имеет моноклинно искаженную структуру натриевого аналога. Методом порошковой терморентгенографии в интервале температур 25–450°C исследовано термическое расширение  $M\text{Cs}_2\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Na}, \text{Ag}$ ), импедансной спектроскопии – ионопроводящие свойства  $\text{Ag}M_2R(\text{MoO}_4)_3$  ( $MR = \text{RbIn}, \text{CsBi}$ ).

### Литература

1. Savina A.A., Atuchin V.V., Solodovnikov S.F. et al. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 225. P. 53.
2. Spiridonova T.S., Solodovnikov S.F., Savina A.A. et al. // Acta Crystallogr. 2018. Vol. C74. P. 1603.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (тема АААА-А21-121011890009-6) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).*

УДК 544.22.022.342

### ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПО КИСЛОРОДУ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОБАЛЬТИТОВ

Сунцов А.Ю., Политов Б.В., Кожевников В.Л.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

suntsov@ihim.uran.ru

**Аннотация.** Работа посвящена подробному изучению электротранспортных свойств оксида  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и допированных производных. Предложен механизм переноса заряда, учитывающий неоднородное влияние кристаллического поля, а также спиновых состояний ионов кобальта.

**Ключевые слова:** перовскиты, кобальтиты, электропроводность, кислородная нестехиометрия.

Кобальтиты на основе редкоземельных элементов и бария  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , имеющие слоистую перовскитоподобную структуру, привлекают внимание исследователей благодаря комплексу функциональных свойств, востребованных в электрохимических и магнитных приложениях. Ключевой особенностью данных соединений является высокая степень упорядочения лантаноида и бария в катионной подрешетке, что приводит к устойчивой анизотропии кислород-ионного и электронного транспорта. Кроме того, структура соединений допускает формирование большого количества кислородных вакансий, которые преимущественно располагаются в слоях с лантаноидом и обеспечивают широкую область кислородной нестехиометрии. Среди кобальтитов, рассмотренных в литературе, наибольший практический интерес вызывает  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , обладающий наибольшей электропроводностью, которая достигает  $10^3$  См/см при температурах 600–700°C. Такие значения являются нетипично высокими для полупроводниковых материалов и обеспечиваются наличием дырочных носителей заряда, локализованных на ионах кобальта 4+. При этом содержание кислорода в границах области гомогенности кобальтита крайне чувствительно к изменению температуры и оказывает прямое влияние на распределение заряда и, следовательно, концентрацию основных носителей. Таким образом, механизм электропереноса также испытывает изменения с ростом температуры и требует адекватной интерпретации, учитывающей помимо концентрации носителей заряда магнитные свойства оксида, в частности спиновые состояния ионов кобальта, а также влияние кристаллического поля на электронную конфигурацию.

Для построения модели электронного транспорта в настоящей работе реализован комплексный подход, учитывающий особенности дефектной структуры оксида, а также зависимости магнитной восприимчивости кобальтитов с температурой и содержанием кислорода. Модель дефектной структуры построена на основе экспериментальных данных,

полученных методом кулонометрического титрования, которые представляют собой набор изотермических зависимостей  $\delta - p$  ( $O_2$ ). Показано, что дефектообразование в кобальтитах происходит в результате протекания трех основных процессов: окисление ионов кобальта, диспропорционирование и кислородное разупорядочение. Концентрации локализованных зарядов и возможные конфигурации спиновых состояний ионов кобальта были использованы для моделирования температурных зависимостей магнитной восприимчивости, что позволило определить наиболее оптимальное сочетание электронных и спиновых конфигураций, адекватно описывающих экспериментально измеренные зависимости электропроводности. Установлено, что высокоспиновые ионы кобальта  $3+$  в октаэдрах являются блокирующими конфигурациями, ограничивающими электроперенос.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00129).*

УДК 544.22

### СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$

Суханов К.С., Соболев М.Е., Егорова М.В., Гилев А.Р., Киселев Е.А.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
kirill.sukhanov@urfu.ru*

**Аннотация.** В работе был осуществлен синтез катодных материалов  $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$  ( $x=0.5, 1.0, 1.5; y=0.4$ ) и исследованы их кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, электропроводность и электрохимический импеданс при различных температурах.

**Ключевые слова:** никелат лантана, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, электропроводность, импедансная спектроскопия.

Производные никелата лантана со структурой типа  $K_2NiF_4$  привлекают интерес исследователей как потенциальные электродные материалы для таких электрохимических устройств как среднетемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) [1].  $La_2NiO_{4+\delta}$  термодинамически стабилен в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода и обладает умеренным коэффициентом термического расширения с незначительным вкладом химического расширения [1]. Кислородно-ионный транспорт в этих соединениях осуществляется за счет подвижного междоузельного кислорода, находящегося в слоях  $LaO$ . Тем не менее, в интервале средних температур (600-800 °C) электрохимическая активность  $La_2NiO_{4+\delta}$  значительно снижается, что приводит к сравнительно невысоким мощностям ТОТЭ (91 мВт/см<sup>2</sup> при 700 °C в ячейке на основе галлата лантана) [2]. В ряду соединений  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  никелат празеодима  $Pr_2NiO_{4+\delta}$  обладает существенно более высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, чем  $La_2NiO_{4+\delta}$ , но он термодинамически неустойчив на воздухе в интервале умеренных температур [3]. Однако частичное замещение лантана на празеодим может существенно улучшить электрохимические характеристики  $La_2NiO_{4+\delta}$ . Кроме того, частичное замещение никеля медью в интервале 30-50 мол.% также может приводить к понижению поляризационного сопротивления [4].

Целью данной работы являлось исследование влияния одновременного допирования никелата лантана  $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$  празеодимом и медью на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию, электропроводность и поляризационное сопротивление при различных температурах на воздухе.

Синтез образцов  $La_{2-x}Pr_xNi_{1-y}Cu_yO_{4+\delta}$  ( $x=0.5, 1.0, 1.5; y=0.4$ ) проводили по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали  $Pr_6O_{11}$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CuO$ .  $Pr_6O_{11}$  и  $CuO$  отжигали при 450 °C в течение 12 часов на воздухе

для удаления влаги и адсорбированных газов. Навеску  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  брали непосредственно после прокаливания в закрытых бюксах и взвешивали при комнатной температуре. Навески других исходных веществ рассчитывали по массе  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Взятые в необходимых стехиометрических количествах исходные вещества растворяли в разбавленной азотной кислоте с добавлением избытка моногидрата лимонной кислоты. Получившийся цитратно-нитратный раствор упаривали в чашке на электрической плитке и разлагали при температуре 300-450 °С. Для удаления остатков органических веществ и углерода полученные порошки медленно нагревали со скоростью 50 °С/час и отжигали при 900 °С в течение 24 часов.

Фазовый состав полученных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Параметры кристаллической структуры уточняли методом Ритвелда с использованием программы FullProf. Температурная зависимость кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) была определена методом термогравиметрического анализа в интервале температур 25-1000 °С. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии определяли термогравиметрически путем прямого восстановления  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  в токе водорода при 1200 °С.

Общая электропроводность была измерена четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 25-1000 °С на воздухе. Для проведения исследований методом импедансной спектроскопии были изготовлены симметричные ячейки на основе электролита  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC), с использованием  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  в качестве электродов. Припекание электродов осуществляли при 950 °С в течение 4 часов на воздухе. Спектры импеданса были получены двухконтактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 мГц с амплитудой сигнала 15 мВ в интервале температур 550-800 °С на воздухе.

Результаты РФА показали, что сложные оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x=0.5, 1.0, 1.5$ ) были получены однофазными и имели тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , пр. гр.  $I4/mmm$ . При увеличении содержания празеодима параметр элементарной ячейки  $a$  изменяется незначительно, а параметр  $c$  уменьшается, что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки. Полученные результаты можно объяснить размерным фактором [5].

Содержание кислорода в образцах практически не зависит от температуры в интервале 25-350 °С, а при дальнейшем нагревании практически линейно уменьшается, что обусловлено выходом кислорода. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии для  $\text{LaPrNi}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  составило  $\delta = 0.1$  при комнатной температуре на воздухе.

Общая электропроводность  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  возрастает при увеличении температуры до  $\approx 450$  °С, а затем уменьшается вплоть до 1000 °С, что может быть обусловлено выходом кислорода в газовую фазу и, как следствие, уменьшением концентрации электронных дырок. Энергия активации электропроводности в интервале температур 25-350 °С уменьшается при допировании празеодимом с 19.5 кДж/моль при  $x=0.5$  до 15.5 кДж/моль при  $x=1.5$ , что сопровождается небольшим увеличением электропроводности. Максимальное значение общей электропроводности было получено для  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{1.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$  и составило 120 См/см при 450 °С.

Годографы импеданса исследованных симметричных ячеек представлены одним ассиметричным полукругом, форма которого указывает на наличие дисперсии Геришера. Полученные спектры при всех исследованных температурах могут быть удовлетворительно описаны «фрактальным» элементом Геришера. Параметр Геришера  $Y_0$ , пропорциональный коэффициенту диффузии, возрастает при допировании празеодимом, тогда как константа  $K_g$ , характеризующая поверхностный обмен, изменяется незначительно. Общее поляризационное сопротивление уменьшается с 0.07 ( $x=0.5$ ) до 0.03 Ом см<sup>2</sup> ( $x=1.5$ ) при 800 °С. Принимая во внимание полученные результаты, уменьшение поляризационного сопротивления может быть обусловлено увеличением кислородно-ионной проводимости при допировании празеодимом, что согласуется с литературными данными [3].

### Литература:

1. Shao Z., Tade M.O. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. 266 p.
2. Escudero M.J., Fuerte A., Daza L.  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  potential cathode material on  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$  electrolyte for

- intermediate temperature solid oxide fuel cell // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 7245-7250.
3. Tarutin A.P., Lyagaeva J.G., Medvedev D.A., et al. Recent advances in layered  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 154-195.
4. Filonova E., Gilev A., Maksimchuk T., et al. Development of  $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  Materials for Oxygen Permeation Membranes and Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Membr. 2022. V. 12. P. 1222.
5. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst.. 1976. V. A32. P. 751.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FEUZ-2023-0016).*

УДК 541.6

### **МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ZnO$ : ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И РАСЧЕТНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ**

Ткаченко Д.С., Желтова В.В., Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М.,  
Осмоловский М.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
dmitry.tka12@gmail.com

**Аннотация.** С помощью разработанной программы, описывающей магнитные характеристики, проведено моделирование кривых ZFC-FC специально синтезированных композитных наночастиц на основе магнетита с диаметром 12 нм и оболочками различной толщины, продемонстрирована хорошая корреляция с экспериментом.

**Ключевые слова:** численное моделирование, магнитные свойства, наночастицы ядро-оболочка, магнетит, оксид цинка

Наночастицы смешанного оксида железа – магнетита – из-за своих магнитных характеристик и биосовместимости являются одним из наиболее интересных и изучаемых материалов для биомедицинских применений. Однако, их широкое использование в клинической практике до сих пор ограничено из-за выраженного окисления по поверхности при обработке и контакте с биологическими жидкостями, что привело к необходимости создания на их поверхности защитных оболочек с заданными параметрами. Создание наночастиц типа ядро-оболочка приводит к изменению магнитных свойств ядер, в ряде случаев по неочевидным законам. Ответ на вопрос о том, как оболочка будет влиять на магнитные свойства, может дать компьютерное моделирование, разработка подходов к которому требует отдельных исследований.

В качестве магнитного ядра были использованы полученные методом осаждения наночастицы магнетита с диаметром 12 нм. Для регулирования толщины и степени кристалличности оболочки были разработаны оригинальные подходы, основанные на варьировании температуры синтеза, количества реагентов и процедуры их введения в реакционную смесь. 14 образцов с различными параметрами оболочки были получены, охарактеризованы комплексом независимых методов, а также было изучено их взаимодействие с магнитным полем.

Для моделирования поведения ансамбля наночастиц в магнитном поле была использована модель, представляющая собой частицы, помещённые в узлы кубической решетки с наложенными периодическими граничными условиями во внешнем поле. Каждая частица имела случайно направленную ось лёгкого намагничивания, при ориентировании вдоль которой магнитный момент обладал минимальной энергией. Взаимодействие моментов описывалось классической формулой диполь-дипольного взаимодействия.

Совместное рассмотрение всех полученных данных и смоделированных кривых ZFC-

ФС позволило установить, что оболочка влияет на магнитное ядро через формирование промежуточного слоя. Его структура может быть представлена как последовательность «магнетит – маггемит – гетит – оксид цинка», а состав можно варьировать путем изменения условий синтеза (температура процесса и плотность оболочки являются определяющими факторами). Установлено, что именно промежуточный слой определяет магнитное поведение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ ; разрабатывается механизм их предсказания.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00220. Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Оптические и Лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.*

УДК 544

### **ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ И МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Угодчикова А.В.<sup>1</sup>, Седельникова М.Б.<sup>2</sup>, Толкачева Т.В.<sup>2</sup>, Глухов И.А.<sup>2</sup>, Химич М.А.<sup>2</sup>, Шаркеев Ю.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, г. Троицк, Московская область, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия*

Формирование покрытия в процессе МДО связано с протеканием высокотемпературных физико-химических процессов в зоне локальных микродуговых разрядов под воздействием внешнего импульсного напряжения. Известно, что в процессе микродугового оксидирования на поверхности металла в первые секунды образуется тонкая оксидная пленка (барьерный оксидный слой) [1]. По достижению определенной напряженности электрического поля происходит пробой барьерного слоя, сопровождающийся горением искровых разрядов по всей поверхности подложки, в результате чего формируется покрытие микронной толщины. Результаты исследований, проводимых в данном направлении [1,2] показывают, что на свойства покрытий особое влияние оказывают параметры МДО: режим (однополярный, биполярный), диапазон напряжений, длительность процесса, частота следования импульсов, скважность импульсов. Однако, в работах многих авторов отмечается, что материал подложки и переходного оксидного слоя играют не менее важную роль в процессе микродугового оксидирования [2].

Целью работы было исследовать особенности формирования кальцийфосфатных покрытий на поверхности биоинертных титановых сплавов ВТ1-0, Ti-40Nb и биорезорбируемого магниевого сплава Mg0,8Ca в электролите, содержащем частицы  $\beta$ -трикальцийфосфата ( $\beta$ -ТКФ), а также влияние переходного оксидного слоя и материала подложки на морфологию, структуру и фазовый состав сформированных покрытий.

Многие исследователи утверждают, что характеристики промежуточного оксидного слоя, расположенного между подложкой и покрытием, оказывают большое влияние как на процесс формирования микродугового покрытия, так и на его свойства [1,2]. Представляется важным рассмотреть электрофизические свойства контактного слоя металл-оксид, являющегося основным при формировании каналов прохождения электрического тока (табл. 1).

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Электрофизические свойства металлов и их оксидов [2]

Характеристики металлов	Ti	Nb	Mg	Ca
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,50	8,57	1,74	1,55
Температура плавления, °С	1668	2500	651	839
Теплопроводность при 300К, Вт/(м·К)	15,5	54,5	125,0	201,0
Электросопротивление, мкОм·м	0,550	0,152	0,044	0,046
Работа выхода электронов, эВ	4,14-4,50	3,99	3,67	2,76-3,2
Характеристики оксидов	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	CaO
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,0	1,6	8,0	7,1
Диэлектрическая проницаемость	30-100	11-40	8,0	11,95

Оксиды TiO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отличаются своими нестехиометрическими составами, что проявляется в изменении их структуры – образовании дефицита кислорода (или избытка металла) [3]. Это приводит к увеличению количества квазисвободных электронов, в результате чего данные оксиды приобретают электронную проводимость. По этой причине можно назвать данные оксиды полупроводниками n-типа. Оксид MgO, напротив, характеризуется наличием в структуре дефицита металла (избытком кислорода), что приводит к образованию ионной (дырочной) проводимости. Следовательно, MgO можно условно представить, как полупроводник p-типа.

Микродуговые покрытия были получены на установке «MicroArc-3.0» с импульсным источником питания постоянного тока (ИФПМ СО РАН, г. Томск), в анодном потенциостатическом режиме. Для формирования покрытий использовали электролит следующего состава, г/л: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 10–30, NaOH 3–5, NaF 1.5–3.0, β-ТКФ (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 40–60. Процесс МДО проводили при следующих параметрах: длительность импульса – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, величина импульсного напряжения – 350-500 В, длительность процесса – 5 мин.

Анализ микроизображений поверхности покрытий (рис. 1), нанесенных на металлические подложки из Ti, Ti-40Nb и Mg<sub>0,8</sub>Ca, показывает, что покрытия имеют пористую структуру, и содержат частицы β-ТКФ, равномерно распределенные по всей поверхности. На микрофотографиях покрытий на Ti и Ti-40Nb кроме крупных пор диаметром 5–8 мкм присутствуют группы мелких пор диаметром 0,5–2,0 мкм (отмечены черными стрелками) (рис. 1 а, б). Скопления мелких пор можно объяснить формированием «каскадных» микродуговых разрядов малой интенсивности, что вызвано малой величиной ширины запрещенной зоны оксидов TiO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а также их высокой диэлектрической проницаемостью (табл. 1). На поверхности покрытий на сплаве Mg<sub>0,8</sub>Ca присутствуют только крупные поры диаметром до 10 мкм. Для оксида магния характерно высокое значение ширины запрещенной зоны (8 эВ) и низкая диэлектрическая проницаемость, что затрудняет движение электронов через оксидный слой и приводит к накоплению заряда, который в результате инициирует интенсивные микродуговые разряды.

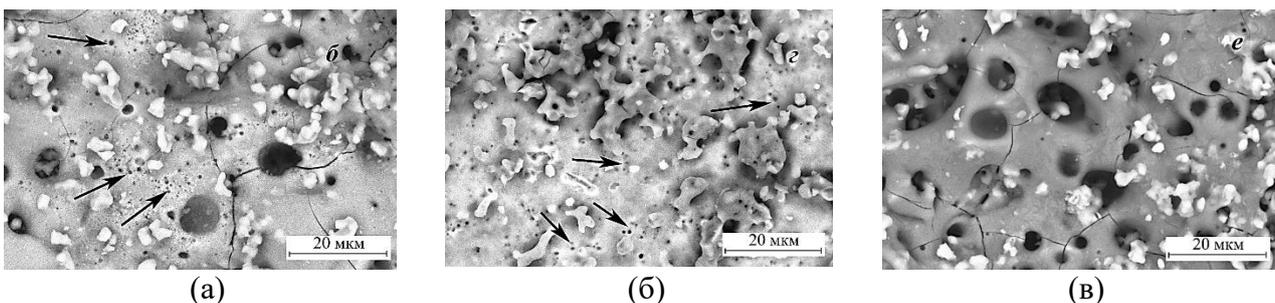


Рис. 1. Микрофотографии покрытий с частицами β-ТКФ, нанесенных при напряжениях процесса МДО 500 В, на подложки из Ti (а), Ti-40Nb (б) и Mg<sub>0,8</sub>Ca (в); увеличение ×2000

Структурно-морфологические различия между покрытиями на Ti, Ti-40Nb и на Mg<sub>0,8</sub>Ca обоснованы разными электрофизическими свойствами металлической подложки и переходного оксидного слоя. Из-за большой ширины запрещенной зоны для оксида магния и его низкой диэлектрической проницаемости в оксидном слое происходит накопление электрического заряда, который затем реализуется в виде интенсивных микродуговых разрядов, что подтверждается более высоким значением начальной плотности тока процесса МДО.

### Литература

1. T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, International Materials Reviews. 64(3) (2019) 127–162, <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>.
2. E. V. Legostaeva, K. S. Kulyashova, E. G. Komarova, M. Epple, Yu. P. Sharkeev, I. A. Khlusov, Physical, chemical and biological properties of micro-arc deposited calcium phosphate coatings on titanium and zirconium-niobium alloy. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 44 (2013) 188–197. DOI 10.1002/mawe. 201300107.
3. П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. – изд-во: МИР. – М.: 1975.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН номер FWRW-2021-0007.*

УДК 54.04+54.05

### КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ДИЛАТОМЕТРИЯ КОМПОЗИТОВ (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO<sub>2</sub>

Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Мезенцева Л.П., Осипов А.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, наб. Макарова, 2,  
Санкт-Петербург, 199034  
ugolkov.52@mail.ru*

**Аннотация.** Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO(OH)<sub>2</sub>, спеканием получены керамические композиты (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO<sub>2</sub>, предлагаемые в качестве матриц для иммобилизации ВАО. Термическое поведение порошков изучено методом ДСК/ТГ, а процессы спекания – с помощью дилатометрии.

**Ключевые слова:** керамические композиты (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO<sub>2</sub>, термический анализ, дилатометрия

Работа посвящена изучению термического поведения наноразмерных порошков-прекурсоров (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO(OH)<sub>2</sub> и процессов их спекания с помощью дилатометрии.

Керамические композитные материалы на основе системы ZrSiO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> могут быть использованы в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов. Такие матрицы должны представлять собой стабильные композиции как в отношении воздействия окружающей среды (химическая стойкость и механическая прочность), так и в отношении воздействия высоких температур (термическая устойчивость).

В литературе имеется очень мало данных по термическому анализу и процессам спекания порошков-прекурсоров (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO(OH)<sub>2</sub>, а также физико-химическим и физико-механическим свойствам керамических композитов на основе системы ZrSiO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

В данной работе для получения порошков-прекурсоров (1-x)ZrSiO<sub>4</sub>-xZrO(OH)<sub>2</sub>, где x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0, была разработана оригинальная золь-гель методика, основанная на раздельном получении коллоидных растворов компонентов и затем их сливания для образования гелей-прекурсоров и их вызревания [1]. Схема синтеза представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема получения порошков-прекурсоров  $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2)$

Синтезированные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , затем прессовали в таблетки и последовательно спекали в интервале температур 1000–1300°C по 24 ч на воздухе для получения керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ .

На рис. 2а представлены рентгеновские дифракционные картины некоторых композиций.

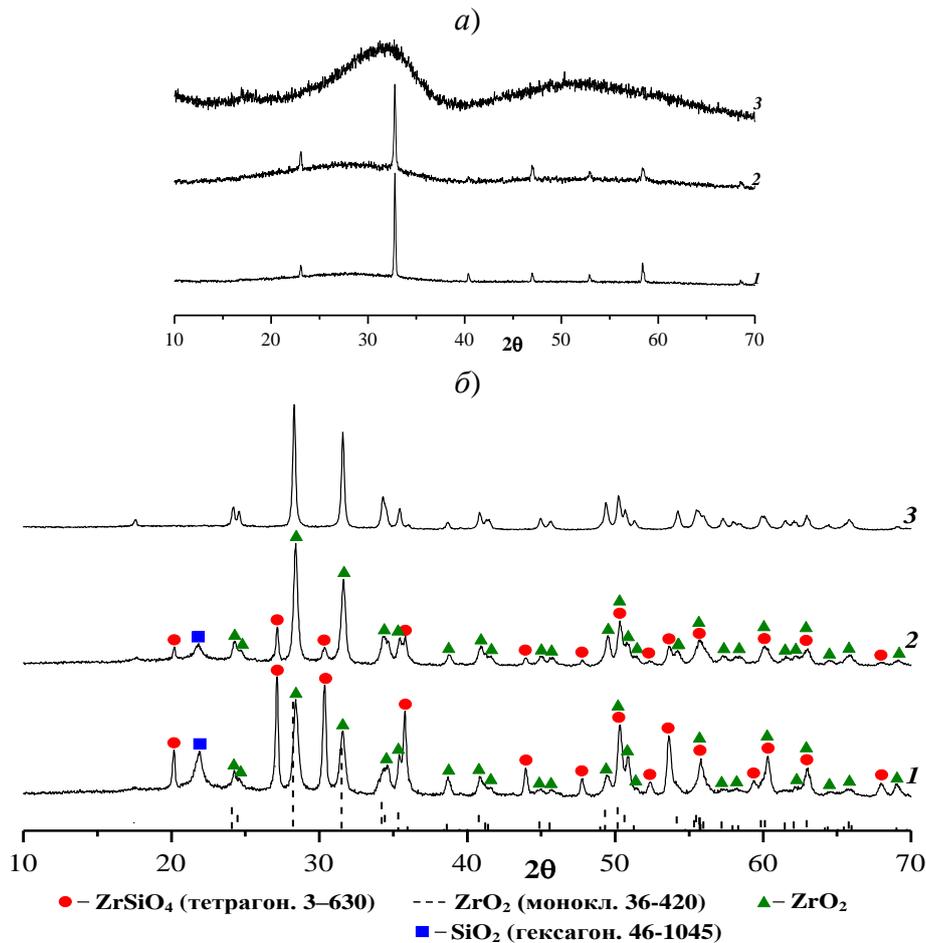


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы: а) порошков-прекурсоров  $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , полученных золь-гель методом; б) керамических образцов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$  после спекания при 1300°C (24 ч), для  $x = 0.0$  (1), 0.5 (2) и 1.0 (5).

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Наблюдаемые рефлексы на рентгеновских дифрактограммах соответствуют рефлексам, отнесенным к  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  в работе [2]. Величины удельной поверхности порошков некоторых исходных композиций показывают высокую дисперсность полученных смесей. Так, для образца  $0.5\text{H}_2\text{SiO}_3-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$  ( $\text{ZrSiO}_4$ ) эта величина составила около  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , для композиции  $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$  – около  $190 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  – около  $215 \text{ м}^2/\text{г}$ . После прокаливания при  $850^\circ\text{C}$  площадь их удельной поверхности уменьшилась до 58, 51 и  $15 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно.

После спекания порошков при  $1300^\circ\text{C}$  образцы представляли собой смесь тетрагонального  $\text{ZrSiO}_4$ , моноклинного  $\text{ZrO}_2$  и гексагонального  $\text{SiO}_2$ , образовавшегося вследствие частичного разложения циркона при этой температуре (рис. 2б, 1,2).

Термическое поведение порошков изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH).

Представленные кривые ДСК/ТГ на рис. 3 отвечают, по-видимому, процессам дегидратации продуктов синтеза в интервале температур до  $600^\circ\text{C}$  (эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы) и началу процессов кристаллизации продуктов обезвоживания и разложения с образованием  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{ZrO}_2$  (экзотермические эффекты без потери массы в интервале  $700-900^\circ\text{C}$ ).

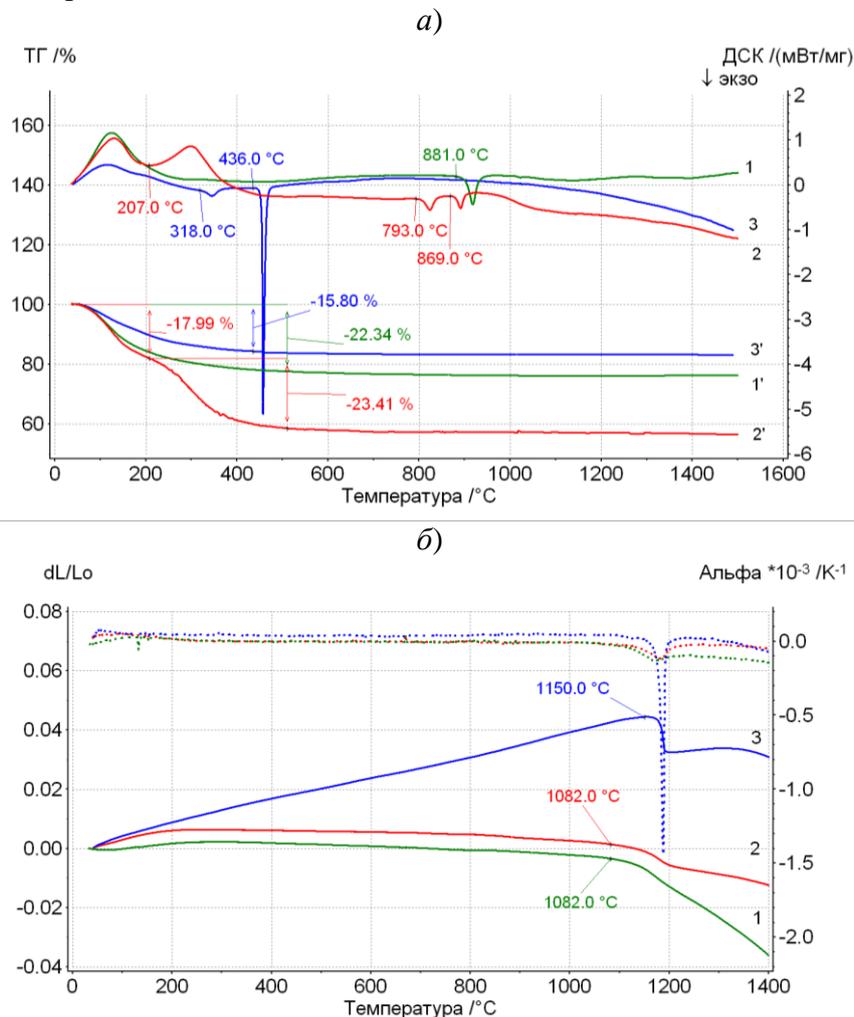


Рис. 3. а) Кривые ДСК порошков-прекурсоров: (1)  $0.5\text{H}_2\text{SiO}_3-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$  ( $\text{ZrSiO}_4$ ), (2)  $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и (3)  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ; и соответствующие им кривые ТГ (1', 2', 3'); б) Кривые дилатометрии образцов  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  после ДСК.

### Литература:

1. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on  $\text{LaPO}_4$  with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  additions // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019.

V. 92. № 2. P. 427–441.

2. Xiong X.-b., Ni X.-y., Li Y.-y., Chu C.-c., Zou J.-z., Zeng X.-r. A novel strategy for preparation of Si-NA coatings on C/C composites by chemical liquid vaporization deposition/hydrothermal treatments // Sci. Reports. 2016. V. 6. № 1. Article number 31309.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00378  
(<https://rscf.ru/project/23-23-00378/>).*

УДК 666.65.2

## **КЕРАМИКА $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , ДОПИРОВАННАЯ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ВИСКЕРСАМИ $Al_2O_3$**

Ульянова Т.М., Овсеенко Л.В., Крутько Н.П.

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
ulya@igic.bas-net.by*

**Аннотация.** Изучено влияние наноструктурных вискерсов  $Al_2O_3$  (игольчатых порошков) на структуру и свойства муллито-тиалитовой керамики. Установлено активирующее действие введенных добавок на процессы спекания и образования соединений основных порошковых компонентов при пониженной температуре.

**Ключевые слова:** Керамика, муллит, тиалит, наноструктурный  $Al_2O_3$ .

С развитием новых отраслей высокотемпературной техники требования к керамическим материалам повышаются, в связи с чем, разработка и получение термостойкой оксидной керамики с улучшенными физико-техническими характеристиками остается актуальной задачей. Изучению этой системы посвящено немало работ, что обусловлено особенностями строения и свойств таких материалов, обладающих низким ТКЛР и прочностью при высоких температурах с одной стороны и узкими температурными интервалами существования фаз, определяющих ценные свойства, с другой [1, 2]. В связи с вышесказанным, целью настоящей работы было провести исследование влияния наноструктурного наполнителя  $Al_2O_3$  различной кристаллической структуры на процесс получения термостойкой упрочненной керамики из природных оксидных соединений и промышленных порошков, изучить твердофазные процессы на границе фаз модифицирующей добавки и компонентов матрицы, установить корреляцию между кристаллической структурой и физико-химическими, механическими и теплофизическими характеристиками полученных композитов.

Для приготовления композитов на основе природных минералов использовались глина, кварц, а также промышленные порошки: технический глинозем и оксид титана - рутил. Состав основных компонентов включал:  $SiO_2$  – 35 мас. %,  $Al_2O_3$  – 30 мас. %,  $TiO_2$  – 35 мас. %. В качестве модифицирующей добавки вводили синтезированные наноструктурные вискерсы оксида алюминия ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы) в количестве 5-20 мас. %. Приготовление образцов осуществлялось по традиционной керамической технологии методом полусухого прессования из порошкообразной массы смесей компонентов, термообработка выполнялась в диапазоне температур 1300-1400°C. В ходе выполнения эксперимента применялись современные физико-химические методы исследования.

Установлено, что добавка наноструктурного  $\gamma-Al_2O_3$  кубической сингонии активирует в большей степени твердофазную реакцию образования муллита, а добавка наноструктурного  $\alpha$ -корунда инициирует образование тиалита, снижая температуру образования фазы на 100-150°C. Снизилась кажущаяся плотность и теплопроводность материала и увеличилась прочность при сжатии в 3,5 раза. Разработан оптимальный состав керамического композита.

### **Литература:**

1. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Самуйлова В.Н. и др. Исследование процесса спекания огнеупорного материала

на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  // Стекло, ситаллы и силикаты: республиканский межведомственный сборник. – Минск: Вышэйшая школа, 1984. – Вып. 13. – С. 87-92.

2. Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И. др. Роль поверхности в формировании свойств пирогенных нанокмозитов  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  // Химия физика и технология поверхности. Вып. 11,12. С 204-220.

УДК 544.478-03

### АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{V}_2\text{O}_5$ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH

Хейн Мьят Лвин, Яровая О. В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия*  
heinmyatlwin2468@gmail.com

**Аннотация.** Работа посвящена анализу химической стабильности нанесенных катализаторов на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  в средах с различным pH. Было проведено сравнение влияния температур термообработки 400, 600, 650 и 700 °С на химическую стабильность в средах с различным pH. Результаты показали, что повышение температуры термической обработки увеличивает химическую стабильность. Кроме того, растворимость  $\text{V}_2\text{O}_5$  увеличивается с понижением или повышением значений pH относительно нейтральной точки (pH = 7) из-за диссоциативного эффекта соединений ванадия.

**Ключевые слова:**  $\text{V}_2\text{O}_5$ , нанесенные катализаторы, химическая стабильность

Пентаоксид диванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) широко используется в качестве катализатора в промышленных процессах благодаря своим уникальным свойствам. Однако с порошками  $\text{V}_2\text{O}_5$  трудно обращаться, также они имеют ограниченную площадь поверхности, что снижает их эффективность. В связи с этим  $\text{V}_2\text{O}_5$  часто используется в нанесенной форме на материалах с большой площадью поверхности, таких как диоксид кремния или оксид алюминия. Одним из ключевых преимуществ использования катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5$  на носителе является большая площадь поверхности, доступная для реагентов, что значительно повышает эффективность и селективность катализатора [1]. Нанесенные катализаторы на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  обычно используются в производстве серной кислоты, малеинового ангидрида, ацетальдегида, а также для удаления загрязняющих веществ из выхлопных газов дизельных двигателей [2-4].

Были доказаны высокие эффективность, стабильность и селективность  $\text{V}_2\text{O}_5$  на носителе по сравнению с катализаторами без носителя. Катализаторы в нанесенной форме более экологичны и экономичны. Однако стабильность нанесенного слоя в катализаторах на носителе важна для поддержания активности и селективности катализатора во времени. Если нанесенный слой не стабилен во времени, активность и селективность катализатора могут значительно снизиться, что приведет к снижению эффективности и выхода в химическом процессе [5]. Поэтому разработка стабильных катализаторов на носителе имеет решающее значение для дальнейшего совершенствования промышленных процессов и производства различных химических веществ.

Синтезированные золи  $\text{V}_2\text{O}_5$  (0,5 % масс.) были использованы для получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатых керамических мембран. В качестве носителя были выбраны пористые трубчатые керамические мембраны на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (85 %) с внутренним диаметром 6,5 мм, длиной 50 мм и толщиной стенки 1,5 мм. Нанесение слоя на поверхность мембраны осуществлялось методом нафилтрования с использованием лабораторного вакуумного насоса [6]. Для удаления поверхностно адсорбированной воды образцы выдерживали при температуре 200°C в течение 30 минут. Объем золя для нанесения составлял 5 мл. Для более эффективного закрепления нанесенных слоев на поверхности носителя, в частности, на поверхности мембран, необходима

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

термообработка. На основании литературных данных [7] для термообработки были выбраны температуры 400, 600, 650, 700 °С для обжига в печи в течение 1 часа с нагревом 2 °С/мин. При достижении требуемой температуры образцы выдерживали при постоянной температуре в течение 60 минут.

Для определения химической стабильности полученных образцов мембраны погружали в растворы с различными значениями рН на 3 дня. Перед анализом химической стабильности проводили определение реального содержания  $V_2O_5$  в нанесенном слое. Для определения реального содержания массы пентаоксида диванадия нанесенного на поверхность керамической мембраны использовали оксидиметрическое титрование ионов  $VO_4^{2-}$ . Для этого мембрану погружали в 50 мл раствора NaOH с концентрацией 1 М и нагревали до кипения в установке с обратным холодильником. После растворения нанесенного слоя мембрану извлекали из раствора, и полученный раствор анализировали методом титрования с стандартным раствором Мора [18].

Для анализа химической стабильности мембраны помещали в дистиллированную воду, которую доводили до кипения. Мембраны выдерживали в кипящей воде в течение 30 минут. Было установлено, что у образцов, полученных путем термообработки при 400 °С, после обработки в кипящей воде слои были полностью удалены. Это связано с плохой адгезией слоя на поверхности мембраны без проникновения в поры (рисунок 1). Слои образцов после термической обработки при 600 °С были частично удалены. Процент массы  $V_2O_5$ , вымываемого таким образом, составил 11,68 % масс.

У образцов, полученных путем термической обработки при 650 °С и 700 °С, при обработке в воде слои не удаляются. Они достаточно прочно закреплены на поверхности. Об этом свидетельствует SEM-изображение инфильтрации слоев в верхние слои пор мембраны и изменение кристаллической структуры. Поэтому для сравнения химической стабильности были выбраны мембраны, полученные путем термообработки при 650 и 700 °С. Содержания  $V_2O_5$  в нанесенном слое после термообработки и результаты испытания химической стабильности мембран, полученных при температуре 650 и 700 °С, показаны в Таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1. Содержание  $V_2O_5$  в нанесенном слое после термообработки при 650 и 700 °С ( $\omega(V_2O_5) = 0,5$  % масс,  $V_{\text{нанесенного золь}} = 5$  мл,  $m_{\text{теор}} = 0,025$  г,  $m_{\text{эксп}}$  (без термообработки) = 0,0225 г)

Температура термообработки, °С	Экспериментальная средняя масса, г	Удельная масса, г/см <sup>2</sup>
650	0,0214	0,00174
700	0,0191	0,00156

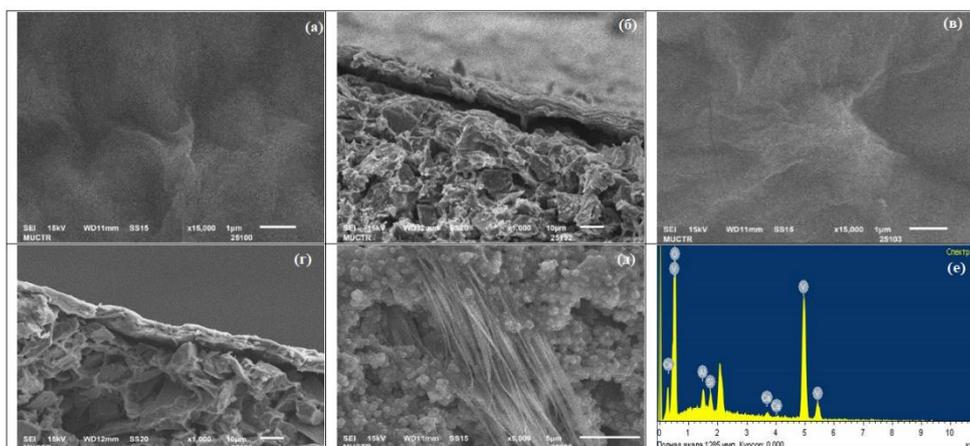


Рис.1. Микрофотографии поверхности нанесенного слоя и скола, подвергнутого термообработке при различных температурах 25 °С (а, б), 400 °С (в,г), 700 °С (д) и EDX спектр нанесенного слоя без термообработки (е)

Установлено, что при увеличении или уменьшении значений pH от нейтральной точки pH = 7 химическая устойчивость слоя снижается. Это связано с растворением V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в кислотной и щелочной средах.

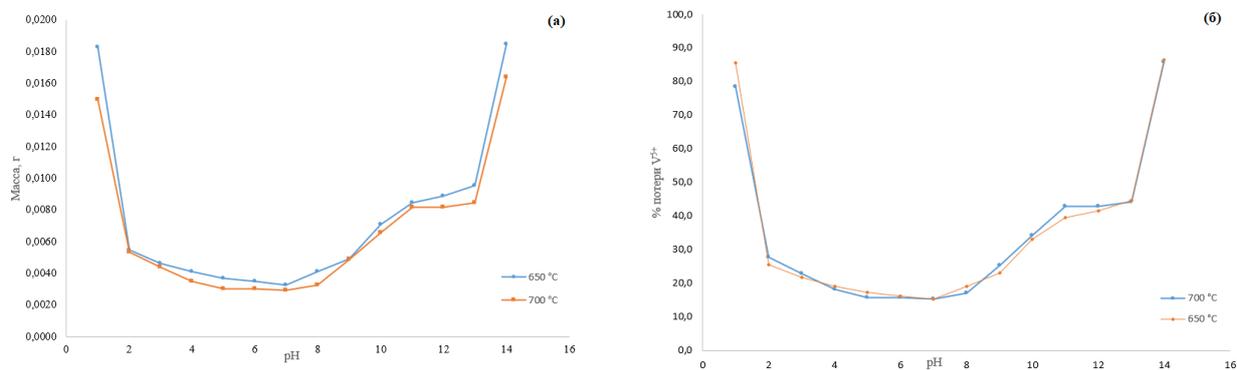


Рис. 2. Потери массы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из нанесенного слоя (а) и процент потери массы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из нанесенного слоя при различных значениях pH в зависимости от температуры термообработки

Повышение растворимости при повышении кислотности среды, вероятно, связано с присутствием большого количества ионов H<sup>+</sup> (увеличение отношения ионов H<sup>+</sup> к ионам V<sup>5+</sup>), что способствует растворению с образованием ионов VO<sup>2+</sup>. Растворимость также может повышаться из-за реакции комплексообразования между ионами VO<sup>2+</sup> и ионами сульфата/бисульфата при добавлении серной кислоты. Повышение растворимости при повышении pH может быть связано с присутствием большого количества ионов OH<sup>-</sup> и образованием ионов VO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Таким образом, в ходе работы было проведено сравнение влияния температур термообработки на химическую стабильность нанесенных слоев V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в средах с различным pH. Хотя мембрана после термообработки при 700 °C имеет небольшую потерю массы, она показала хорошую химическую стабильность при различных pH по сравнению с образцами, полученными при других температурах термообработки. Поэтому температура термообработки 700 °C является оптимальной для получения наиболее стабильного нанесенного слоя.

### Литература:

1. Sumayyah MA Othman. Catalysts of the preparation and industrial importance of catalysis and catalyst deactivation. // International Journal of Advanced Chemistry Research. —2019. — Vol. 1. —P. 23 -27.
2. Mohammad, Mazidi. Reza Maybe Behbahani, Ali Fazeli. Ce promoted V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst in oxidation of SO<sub>2</sub> reaction. //Applied Catalysis B: Environmental. — 2017. — Vol. 209 — P. 190 – 202
3. M. Ruitenbeek, A.J. van Dillen, A. Barbon, E.E. van Faassen. The selective oxidation of n-butane to maleic anhydride: Comparison of bulk and supported V-P-O catalysts. // Catalysis Letters. — 1998 — Vol. 55 —P. 133-139.
4. M. Olga Guerrero-Pérez. V-Containing Mixed Oxide Catalysts for Reduction–Oxidation-Based Reactions with Environmental Applications: A Short Review // Catalyst. — 2018. — Vol. 8 — P.564-568.
5. Jing Liu, Benjamin R. Bunes. Supported single-atom catalysts: synthesis, characterization, properties, and applications. // Environmental chemistry letter. — 2018. —Vol. 16 — P. 477 -505.
6. Хейн Мьят Лвин, Яровая О. В. Разработка способа получения дисперсий V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатых мембран на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 13 (262). М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева. 2022. С. 132 - 134.
7. Huali Wang, Xuanxuan Bi, Ying Bai. Open-Structured V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O Nanoflakes as Highly Reversible Cathode Material for Monovalent and Multivalent Intercalation Batteries. / Advance energy materials. — 2017 — Vol. 7 — Issue14 - 1602720 p.
8. ГОСТ 25278.2. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения ванадия.

УДК 544.22

### ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ХИМИЯ ДЕФЕКТОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цветков Д.С., Середа В.В., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Цветкова Н.С.,  
Яговитин Р.Е., Зуев А.Ю.

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина», Екатеринбург, Россия*

Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru

**Аннотация.** В докладе будут продемонстрированы возможности различных методов определения термодинамических параметров процесса окисления-восстановления оксидных материалов со смешанной проводимостью и приложение этих методов к анализу дефектной структуры оксидных материалов.

**Ключевые слова:** смешанные проводники, калориметрия, парциальные молярные свойства, диаграмма « $pO_2 - T$  – состав», химия дефектов.

Оксиды привлекают внимание исследователей, как материалы для самых передовых технологий и устройств, в том числе связанных с получением и преобразованием энергии. В этом контексте оксидные материалы интенсивно изучаются для использования в топливных элементах, мембранах для парциального окисления углеводородов, разделения газов и электрохимического синтеза, устройствах для расщепления воды, основанных на термохимических циклах, и во многих других приложениях.

Наибольший интерес для отмеченных практических приложений представляют оксидные материалы, обладающие высокой смешанной (ионно-электронной) электропроводностью и способные к обратимому поглощению-выделению кислорода. Последнее свойство обуславливает, как непосредственное применение оксидных материалов, например, в термохимическом цикле расщепления воды, так и сильную зависимость их состава, а значит и других характеристик, от условий (температура, состав окружающей атмосферы) эксплуатации. Изучение термодинамики процессов окисления-восстановления оксидных материалов, таким образом, приобретает особое значение, как с практической точки зрения, так и с фундаментальной, поскольку является источником информации о реальной (дефектной) структуре.

В докладе на ряде практических примеров будут продемонстрированы возможности различных методов определения термодинамических параметров процесса окисления-восстановления оксидных материалов со смешанной проводимостью и приложение этих методов к анализу реальной (дефектной) структуры оксидных материалов и к объяснению и прогнозированию их практически важных свойств.

УДК 544.22

### НОВЫЙ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫЙ ДИФОСФАТ $K_3CsZn_6(P_2O_7)_4$

Цыганкова Д.И.<sup>1,2</sup>, Синельщикова О.Ю.<sup>1</sup>, Уголков В.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург,  
наб. Макарова, д.2, Россия.*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д.5  
daracygankova3@gmail.com*

**Аннотация:** Представлены результаты исследования в системе дифосфатов щелочных металлов и цинка:  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , в которой при стехиометрии  $K_3CsZn_6(P_2O_7)_4$

обнаружено новое соединение, формирующееся в моноклинной сингонии и нецентросимметричной пространственной группе  $P2_1$ . Полученный сложный оксид перспективен в качестве матрицы для создания люминофоров и может обладать нелинейнооптическими свойствами в УФ-диапазоне.

**Ключевые слова:** Твердофазный синтез, дифосфаты щелочных металлов, твердые растворы.

Сложные дифосфаты щелочных металлов возможно использовать в качестве сегнето- и пьезоэлектрических материалов, ионных проводников, основы для создания стекла, в том числе люминесцентного [1,2]. Также из кристаллических материалов интересно создавать люминофоры, которые применяются для изготовления светодиодов и оптических материалов прозрачных в УФ-диапазоне.

В стехиометрии  $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$  известны несколько нецентросимметричных щелочных дифосфатов:  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  - пр. группа  $P2_12_12_1$ ,  $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$  - пр. группа  $P2_1$  и центросимметричная фаза-  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , пр. группа  $P2_1/c$ . Твердые растворы, кристаллизующиеся в стехиометрии  $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$  и содержащие два щелочных металла ранее не рассматривались, поэтому изучение фазообразования в системе  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 - Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  является актуальной задачей, оно даст новое представление о разработке дифосфатов на основе направленных изоморфных замещений.

Поликристаллические образцы в исследуемой системе синтезировались методом твердофазных реакций. Сначала были получены образцы  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  и  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , исходя из взятых в соотношениях, соответствующих стехиометрии синтезируемого состава реактивов:  $Cs_2CO_3$ ,  $KPO_3$ ,  $ZnO$  (марки «х.ч.») и  $NH_4H_2PO_4$  (марки «ос.ч.»). Далее они измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 0.5 ч. при скорости 350 об/мин. Полученные порошки прессовались в таблетки диаметром 10 мм с усилием 4 т. Обжиг калиевого и цезиевого цинкофосфата производился в фарфоровых тиглях в несколько стадий. Первая проходила при  $550^\circ C$ . Второй обжиг осуществлялся для  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$  при  $730^\circ C$ , а для  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  при  $650^\circ C$ . Длительность выдержки на каждой стадии составляла 18 часов, между стадиями образцы подвергались промежуточному измельчению и повторному прессованию.

Полученные таким образом составы измельчали и использовали как исходные для синтеза образцов, отвечающим стехиометрии  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  при  $0.2 \leq x \leq 1.8$ . Для этого взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов смешивали вручную в агатовой ступке, затем прессовали, также как исходные составы, и обжигали при  $650^\circ C$  с выдержкой от 5 до 18 ч.

Фазовый состав образцов на различных стадиях обжига определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА). По результатам данного анализа образец при  $x = 0.0$  соответствует однофазному  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ , Образец при  $x = 0.2$  – двухфазный, содержит калиевый цинкофосфат и ранее неизвестную фазу, которая может быть идентифицирована в нецентросимметричной пространственной группе  $P2_1$ . Образцы при содержании цезия при  $0.4 \leq x \leq 0.6$  представляют собой ограниченный твердый раствор этой фазы, изоструктурный  $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ . Соединение, на основе которого он формируется, может быть записано как  $K_3CsZn_6(P_2O_7)_4$ , имеет параметры элементарной ячейки:  $a = 7.1292(8)\text{Å}$ ,  $b = 7.1622(11)\text{Å}$ ,  $c = 13.0793(15)\text{Å}$ ,  $\beta = 91.34(1)^\circ$ ,  $V = 667.66(11)\text{Å}^3$ . Температура плавления, определенная методом комплексного термического анализа составила  $750 \pm 2^\circ C$ . По кривым ДСК можно сделать вывод о конгруэнтном характере плавления предполагаемого соединения  $K_3CsZn_6(P_2O_7)_4$  с очень близкими температурами солидуса и ликвидуса в области формирования твердого раствора

Область кристаллизации центросимметричного твердого раствора  $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$  на основе соединения  $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$  ограничена значениями  $x \geq 1.4$ . В концентрационной области от  $x=0.8$  до 1.2 образцы являются двухфазными.

У обнаруженного нецентросимметричного дифосфата можно ожидать проявление нелинейнооптических свойств совместно с высокой прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне.

### Литература:

1. Volkov S., Petrova M., Sinel'shchikova O., Firsova V., Popova V., Ugolkov V., Krzhizhanovskaya M., Bubnova R. Crystal structure and thermal properties of the  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{KZnP}_2\text{O}_7$  solid solutions and its relation to the  $\text{MM}'\text{ZnP}_2\text{O}_7$  diphosphate family // J. Solid State Chem. 2019. V.269. P.486-493
2. Saha S., Rousse G., Fauth F., Pomjakushin V. and Tarascon J.-M. Influence of Temperature-Driven Polymorphism and Disorder on Ionic Conductivity in  $\text{Li}_6\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  // Inorg. Chem. 2019 V. 58. № 3. P. 1774

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0081-2022-0008)*

УДК 666.3-123:666.7

### **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ШПИНЕЛИ, КОРУНДА И КВАРЦА**

Шарафеев Ш.М., Казьмина О.В., Губанов В.А., Кутугин А.В., Полушин Г.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
sharafeev@tpu.ru*

**Аннотация.** При обжиге материалов на основе кварцевого стекла с наполнителями из корунда, кварца и шпинели при температуре выше 1200 °С происходит кристаллизация кварцевого стекла. Взаимодействие кварцевого стекла со шпинелью при 1300 – 1400 °С приводит к образованию кордиерита. Образование муллита в материалах с электрокорундом при обжиге наблюдается при температуре выше 1500 °С.

**Ключевые слова:** суспензии кварцевого стекла, кварц, шпинель, корунд.

В настоящее время наблюдается интенсивное развитие аддитивных технологий и их активное применение в керамической промышленности. Известные методы 3D-печати керамическими массами (*FDM, SLA, SLS* и др.) имеют недостатки, связанные с высокой огневой усадкой материалов, что может приводить к их деформации при удалении связки и обжиге [1]. Актуальным является исследование керамических материалов, характеризующихся низкой усадкой при обжиге, для использования их в 3D-печати, в том числе материалов на основе высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС) кварцевого стекла. Большой практический интерес представляет исследование материалов с наполнителями в виде шпинели, оксида алюминия и кварца, которые характеризуются высокой огнеупорностью, простотой синтеза и доступностью. Отсутствие данных о взаимодействии кварцевого стекла с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  затрудняет проектирование и использование соответствующих материалов на практике.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей процессов фазообразования при обжиге материалов на основе суспензий кварцевого стекла с наполнителями из корунда, кварца и оксида алюминия.

При обжиге композитов на основе кварцевого стекла и магнезиальной шпинели при температуре 1300 °С образуется кордиерит  $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ . Увеличение температуры обжига выше 1450 °С приводит к образованию расплава вследствие наличия в системе  $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  эвтектики с температурой плавления 1440 °С [2], через которую проходит линия « $\text{SiO}_2$  –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ». Для исследуемых материалов с содержанием шпинели 43 – 48 % характерно резкое нарастание количества расплава и значительная деформация материалов вследствие их оплавления.

Кварцевый наполнитель в составе композитов «кварцевое стекло - кварц» полностью трансформируется в кристобалит только при температуре 1600 °С вследствие его крупного зернового состава (0,315 – 1,000 мм).

Электрокорунд является инертным к кварцевому стеклу при температуре до 1500 °С, однако при увеличении температуры обжига до 1600 °С происходит образование муллита на поверхности наполнителя.

### Литература:

1. Revelo C.F., Colorado H.A. 3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. №. 5. P.5673-5682.
2. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. / Торопов Н.А. [и др.]. Л.: «Наука», 1972. 448 с.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-0047).*

УДК: 546.42.62.65

### **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА SrLaAlO<sub>4</sub> И ЛЮМИНОФОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ**

Шишова В.А., Мишенина Л.Н.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
shishovab@mail.ru*

**Аннотация.** Получен алюминат состава SrLaAlO<sub>4</sub> методом горения. Исследованы процессы фазообразования, протекающие при синтезе алюмината стронция-лантана, предложена схема формирования структуры. Получены люминофоры на основе SrLaAlO<sub>4</sub>, исследованы их люминесцентные свойства.

**Ключевые слова:** сложный алюминат стронция–лантана, люминофор, фазообразование, кристаллическая структура.

В настоящее время активированные ионами редкоземельных металлов алюминаты заняли прочную позицию среди передовых неорганических люминесцентных соединений, благодаря их перспективному использованию в многочисленных областях современной науки и техники. Эти люминофоры применяются в катодолучевых трубках, оптико-электронных устройствах, лазерах, светодиодах, светоизлучающих устройствах белого цвета (WLED) и др. Редкоземельные алюминатные люминофоры также хорошо известны тем, что они нетоксичны и экологически чисты. Данные области применения кристаллофосфоров в промышленности обусловлены их высокой яркостью, низким энергопотреблением и длительным сроком службы.

Цель данной работы: получение люминофоров на основе алюмината стронция–лантана состава SrLaAlO<sub>4</sub> и исследование процесса их формирования.

В работе методом горения растворов [1], используя в качестве исходных реагентов нитратов стронция, лантана, алюминия и мочевины, получен алюминат стронция–лантана состава SrLaAlO<sub>4</sub> и люминофоры на его основе, активированные ионами европия (III).

Методами термического анализа и ИК-спектроскопии исследованы процессы, протекающие при формировании алюмината стронция–лантана. В диапазоне температур 500–650°С происходит разложение нитрата стронция, в температурном интервале 675–1000°С наблюдается образование различных алюминатных систем.

На основании данных рентгенофазового анализа предположено, что при 500°С происходит разложение нитратов металлов с образованием оксидов алюминия и лантана, а нитрат стронция при разложении образует карбонат в результате взаимодействия оксида стронция с углекислым газом, образованным при разложении мочевины. Установлено, что

при повышении температуры до 700°C происходит образование алюминатов лантана и стронция различного состава, а также образование нескольких смешанных алюминатов лантана–стронция. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение доли целевого продукта  $\text{SrLaAlO}_4$  и уменьшение примесных фаз. Максимальное количество алюмината стронция-лантана образуется при температуре прокаливания 1300°C в течение 9 часов. Для образца, полученного при температуре 1300°C в течение 9 часов, уточнены структурные характеристики при помощи полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программы Match! [2] и построена структурная модель  $\text{SrLaAlO}_4$  в программе визуализации структуры Vesta [3] (рис. 1).

Методом горения синтезированы люминофоры состава  $\text{SrLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_4$  ( $x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$ ). При исследовании люминесцентных свойств получены спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{изл.}} = 620 \text{ нм}$ ) и люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 307 \text{ нм}$ ), максимальной интенсивностью излучения обладает кристаллофосфор состава  $\text{SrLa}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{AlO}_4$ , в исследуемом интервале концентраций активатора концентрационное тушение не достигнуто (рис. 2).

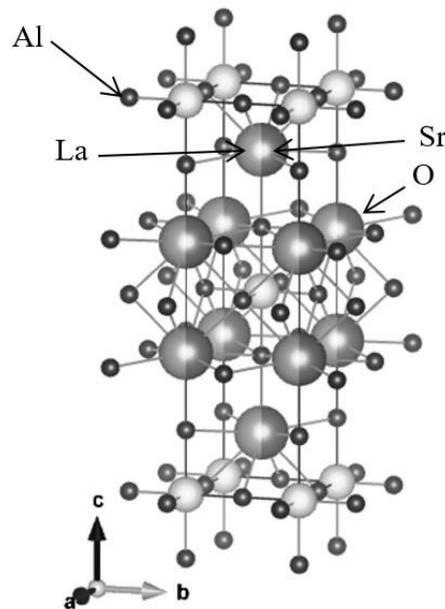


Рис. 1. Модель кристаллической структуры  $\text{SrLaAlO}_4$   
(Пространственная группа  $I4/mmm$   $a = 3,75 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,65 \text{ \AA}$ )

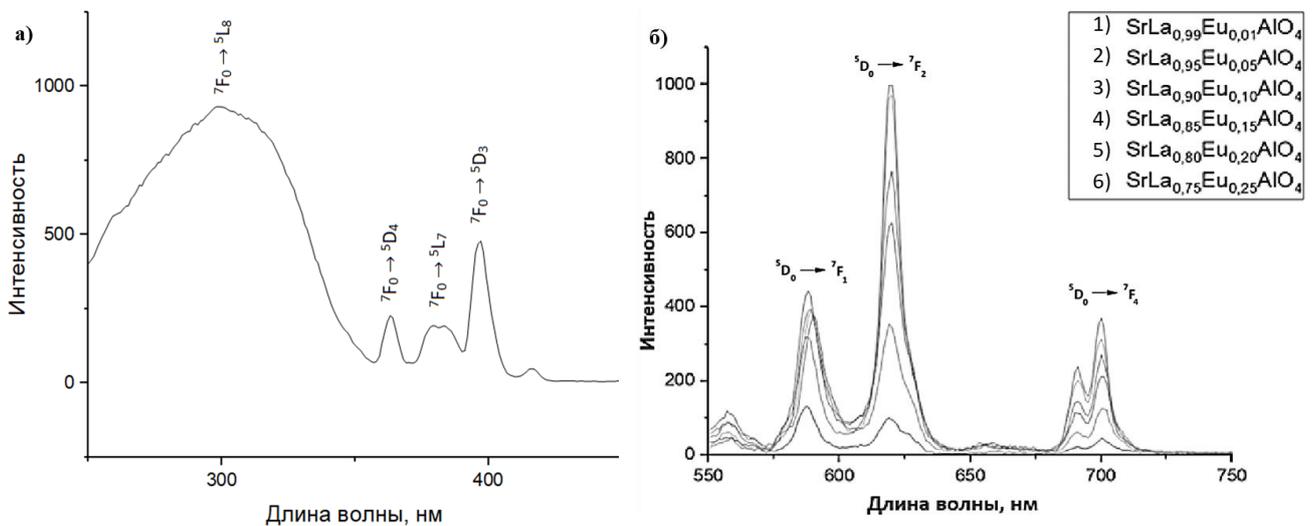


Рис. 2. Спектры  $\text{SrLaAlO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}$ : а) возбуждения ( $\lambda_{\text{изл.}} = 620 \text{ нм}$ );  
б) люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 307 \text{ нм}$ )

Рассчитаны значения цветовых координат с помощью калькулятора CIE для люминофора. Цветовой треугольник CIE показывает, что люминофоры излучают красно-оранжевый свет ( $x = 0,6154$ ;  $y = 0,3840$ ). При различном количестве иона-активатора координаты цветности имеют постоянное значение.

### Литература:

1. P. Chaware, A. Nande, S.J. Dhoble, K.G. Rewatkar Structural, photoluminescence and Judd-Ofelt analysis of red-emitting  $\text{Eu}^{3+}$  doped strontium hexa-aluminate nanophosphors for lighting application // Optical Materials. 2021. Т. 121. Р. 111542.
2. Crystal Impact's. Software for Scientists [Электронный ресурс] – URL: <https://crystalimpact.com/match/> (дата обращения: 31.03.2023).
3. K. Momma, F. Izumi VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Cryst. 2011. Т. 44. Р. 1272–1276.

*Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

### СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Шляхтин О.А.<sup>1</sup>, Малышев С.А.<sup>1,2</sup>, Тимофеев Г.М.<sup>1</sup>, Мазо Г.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Факультет наук о материалах, Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Шэньчжэнь, КНР  
oleg@inorg.chem.msu.ru

**Аннотация.** Высокотемпературное восстановление соединений  $\text{R}_{2-x}\text{A}_x(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ;  $\text{A} = \text{Ca},\text{Sr}$ ) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  приводит к образованию композитов, состоящих из наносфер металла на поверхности плотных агрегатов оксидных продуктов реакции и обладающих высокой каталитической активностью.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, восстановление, наноконпозиты, морфология, катализ

Одним из основных методов синтеза катализаторов на основе благородных и переходных металлов остается метод пропитки по влагеомкости, при котором пористый носитель пропитывается раствором соли активного металла с последующим восстановлением с образованием наночастиц металла на поверхности носителя. Возможности такого метода при синтезе современных многокомпонентных катализаторов весьма ограничены. Широкому применению альтернативных методов синтеза, основанных на восстановительном разложении соединений-прекурсоров, содержащих все катионы, необходимые для синтеза металл-оксидных композитов, препятствуют ограниченный выбор таких соединений и недостаток информации о химических и морфологических изменениях и процессах, протекающих при их высокотемпературном восстановлении.

Для изучения процессов и продуктов синтеза металл-оксидных композитов на основе металлических кобальта и никеля и оксидов редкоземельных и щелочноземельных элементов синтезирован ряд перовскитоподобных соединений  $\text{R}_{2-x}\text{A}_x(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd},\text{Sm},\text{Eu}$ ;  $\text{A} = \text{Ca},\text{Sr}$ ) со структурой  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . При этом установлены концентрационные границы существования твердых растворов данного типа, впервые изучены особенности строения кристаллической решетки и изменения средней степени окисления переходного металла при замещении кобальта на никель в твердых растворах  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  [1], разработаны методы синтеза и уточнены параметры элементарной ячейки для твердых растворов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) [2] и  $\text{R}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  ( $\text{R} = \text{Nd},\text{Sm},\text{Eu}$ ) [3], исследованы структурные особенности и уточнена граница области существования твердых растворов

$\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  по содержанию стронция ( $x \leq 1.4$ ) [4]. Показано, что при замещении РЗЭ на кальций или стронций минимальная температура фазообразования может снижаться до 600–650 °С [1,4].

Исследование процессов восстановления указанных соединений водородом методом термопрограммируемого восстановления показало, что во всех исследованных случаях процесс восстановления протекает в две отчетливо различимых стадии. Протекание первой из них при температурах 350–500 °С сопровождается образованием кристаллических промежуточных продуктов реакции со структурой, близкой к структуре первоначального соединения при наличии значимых структурных искажений. На второй стадии спекания при 700–900 °С происходит полное разложение сложных оксидов с образованием кристаллических никеля и/или кобальта и оксидов РЗЭ и ЩЗЭ.

Для всех исследованных процессов характерна необычная морфология продуктов реакции, которые, как правило, состоят из плотных агрегатов оксидных продуктов восстановления размером несколько микрон, поверхность которых покрыта равномерно распределенными сферическими частицами металла диаметром от нескольких до десятков нанометров (Рис. 1А). Микроструктура такого типа ранее наблюдалась лишь при частичном восстановлении некоторых сложных оксидов в ходе процесса, получившего название *redox exsolution* [5]. В ходе проведенных исследований было впервые установлено также, что образование наночастиц металла на поверхности оксидных продуктов восстановления возможно не только на заключительной, но и на первой стадии восстановления, на которой не происходит разрушения первоначальной структуры сложного оксида. При этом размер образующихся наносфер существенно зависит от температуры их формирования.

Большинство синтезированных композитов продемонстрировало высокую каталитическую активность и селективность в реакциях парциального окисления и углекислотной конверсии метана при умеренных температурах (700–800 °С), отличаясь высокой стабильностью свойств и устойчивостью к процессам коксообразования [1–4]. Нанокompозиты на основе продуктов восстановления  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  показали в реакции углекислотной конверсии метана при 800 °С значения выхода продуктов реакции и селективности катализа, близкие к предельным на основании термодинамических расчетов (Рис. 1В, [4]). Продукты восстановления  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ , синтезированного при минимальной температуре, продемонстрировали также высокие значения активности и селективности в процессе восстановления  $\text{CO}_2$  водородом при 300–400 °С (реакция Сабатье).

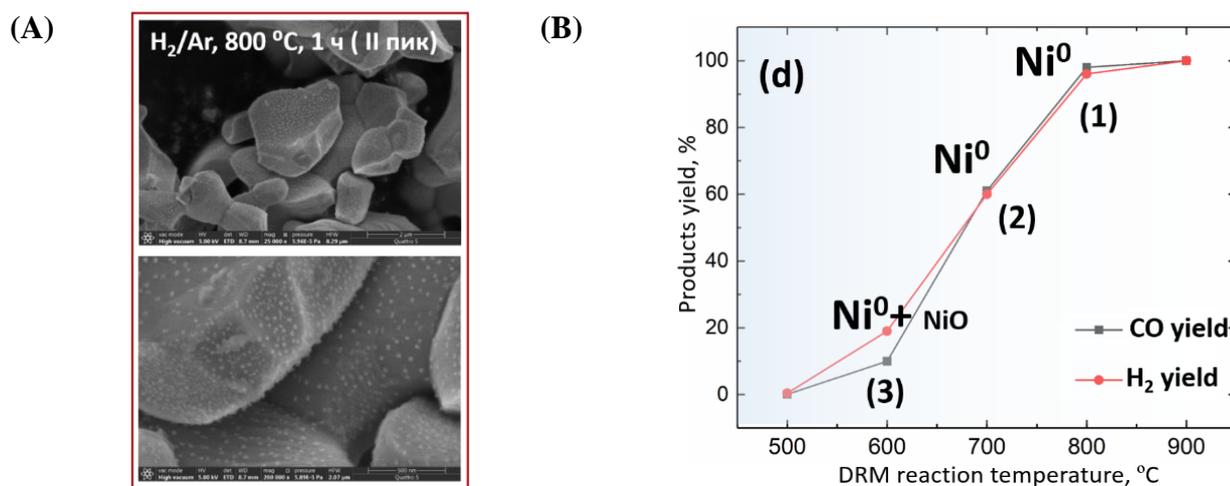


Рис. 1. Микроструктура продукта восстановления  $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  [3] (А); результаты тестирования продукта восстановления  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_4$  в качестве катализатора реакции углекислотной конверсии метана [2] (В).

## Литература:

1. Shlyakhtin O.A., Malyshev S.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Garshev A.V., Chumakov R.G., Dedov A.G., Synthesis

- and Decomposition of  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ : The Effect of Resynthesis on the Catalytic Performance of Decomposition Products in the Partial Oxidation of Methane // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. Vol. 4. No. 8. pp. 7661-7673.
2. Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Timofeev G.M., Mukhin I.E., Kaplin I.Yu., Svetogorov R.D., Valeev R.G., Dedov A.G., Exsolution-like synthesis of  $\text{Ni}/(\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  nanocomposites from  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$  precursors for catalytic applications // *J. Solid State Chem.* 2022. Vol. 312, pp. 123267.
3. Malyshev S.A., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Timofeev G.M., Mukhin I.E., Svetogorov R.D., Roslyakov I.V., Dedov A.G.  $\text{Ni}/(\text{R}_2\text{O}_3, \text{CaO})$  Nanocomposites Produced by the Exsolution of  $\text{R}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  Nickelates ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ): Rare Earth Effect on the Catalytic Performance in the Dry Reforming and Partial Oxidation of Methane // *Materials*. 2022. Vol. 15. No. 20. 7265 (1-11).
4. Shlyakhtin O.A., Timofeev G.M., Malyshev S.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Shatalova T.B., Arkhipova V.A., Roslyakov I.V., Dedov A.G.  $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  solid solutions: synthesis, structure and enhanced catalytic properties of their reduction products in the dry reforming of methane, *Catalysts*, 2023, Vol. 13, 966.
5. Kousi K., Tang C., Metcalfe I.S., Neagu D., Emergence and future of exsolved materials, *Small*, 2021, vol. 17, 2006479.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-23-00460).  
Автор выражает благодарность проф. Локтеву А.С. (ИНХС РАН) и доц. Кустову А.Л. (Химфак МГУ) за помощь в проведении каталитических исследований*

УДК 544.272

### AB INITIO РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАСПЛАВЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Юрьев А. А., Цымбалист М. М., Самойлова М. А., Хохлаков А. А.

*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101  
yurev\_anatolii@mail.ru*

**Аннотация.** Целью настоящей работы являлось теоретическое изучение характеристик локальных структурных комплексов натрийборатной системы  $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  в жидком состоянии при  $T=1273$  К. Расчет координат атомов проводился методом ab initio молекулярной динамики с помощью программного кода VASP [1], использовалась суперячейка, содержащая около 250 атомов. Данный подход корректно описывает сильную ковалентную связь в расплаве, которая приводит к образованию борокислородной сетки. Было изучено изменение параметров структуры ближнего порядка исследуемой системы, в частности количества мостиковых кислородов, тетраэдров, октаэдров и колец, в зависимости от содержания щелочного оксида.

**Ключевые слова.** щелочноборатный расплав, ab initio молекулярная динамика, ближний порядок, борокислородная сетка, мостиковые кислороды.

Исследование расплавов щелочноборатных систем с использованием первопринципных методов, основанных на теории функционала электронной плотности и ab initio молекулярной динамике, является актуальным, так как позволяет получать исчерпывающую информацию о системе, в частности о деталях структуры ближнего порядка. Отметим, что таких работ немного, а большинство исследований посвящено стеклообразному состоянию.

Ранее нами впервые была предпринята попытка анализа структуры ближнего порядка и интерпретации оптических переходов расплава  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , содержащего катион  $\text{Nd}^{3+}$  [2], с использованием программного кода SIESTA. В работе [3] мы представили методику статистической оценки параметров структурных единиц (в частности, треугольников, тетраэдров, длин связи и углов в них, колец и др.) для расплава 30%  $\text{Na}_2\text{O}-70\%$   $\text{B}_2\text{O}_3$ . Эти расчеты требуют дальнейшего развития, что и было выполнено в данном исследовании. Наблюдается существенная неоднозначность в концентрационной зависимости свойств исследуемых нами расплавов. На рис. 1 представлено сравнение наших экспериментальных данных для динамической вязкости [4] с литературными данными. Объяснить такие

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

расхождения может помочь расчетная информация об изменении локальной структуры в натриевоборатном расплаве, полученная из данных молекулярной динамики. В то же время опытные данные по плотности данного расплава, полученные разными авторами, мало отличаются друг от друга. На рис. 2 представлена зависимость плотности при последовательном увеличении доли оксида-модификатора, полученная в работе [5]. Концентрационная зависимость плотности является достаточно гладкой и проинтерполирована нами полиномом 4-ой степени с достоверностью  $R=0.98$ . Полученная гладкая кривая и использовались в расчетах как единственный априорный экспериментальный параметр. Таким образом, все особенности на расчетных концентрационных зависимостях связаны только с особенностями межчастичного взаимодействия и должны показать, есть ли немонотонные изменения различных структурных параметров, таких как количество тетраэдров, борксольных колец и др. Плотность расплава с увеличением содержания оксида натрия растет, что объясняется повышением концентрации тетраэдров  $BO_4$  и кольцевых группировок, так как эти группы более компактны по сравнению с треугольниками  $BO_3$ .

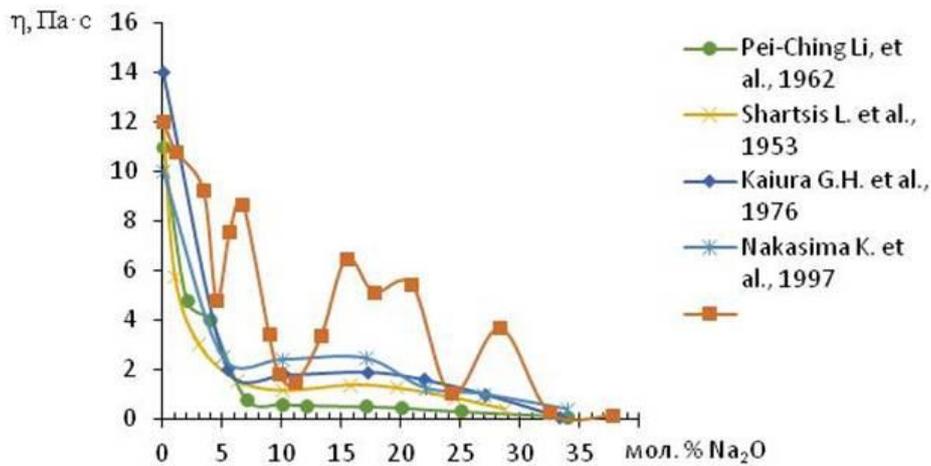


Рис. 1. Экспериментальная зависимость вязкости расплава  $Na_2O-B_2O_3$  от состава при  $T = 1173$  К по данным разных авторов.

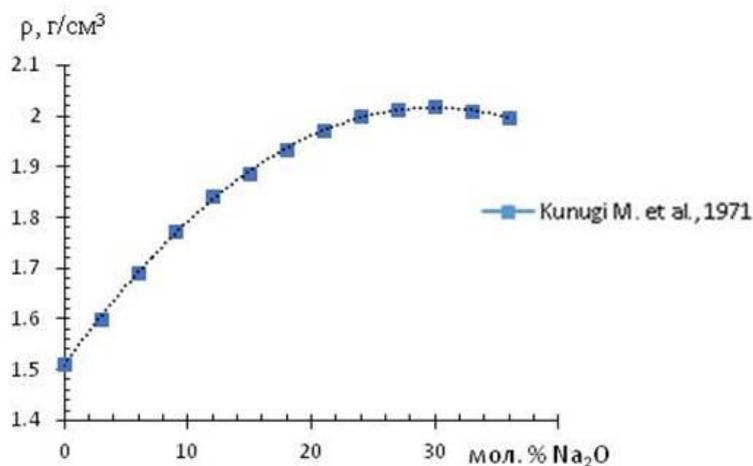


Рис. 2. Экспериментальная зависимость плотности расплава  $Na_2O-B_2O_3$  при  $T = 1273$  К от состава.

Ab initio молекулярно-динамические расчеты проведены в пакете VASP. Для разных концентраций выбиралась суперячейка, содержащая от 246 до 250 атомов, так чтобы всегда имелось целое число групп  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , и можно было точно вычислить концентрацию раствора. Длина ребра суперячейки соответствовала экспериментально наблюдаемой плотности. Шаг по времени был выбран равным 1 фс, проведено несколько десятков тысяч шагов моделирования для каждой концентрации. В качестве начальной была выбрана конфигурация атомов, соответствующая простой однокомпонентной жидкости с парным сферически симметричным потенциалом, так что изначально в системе отсутствовали выделенные связи и структурные группировки. Атомы кислорода, бора и натрия в начальной конфигурации были распределены случайным образом.

В расчетах электронно-ионные взаимодействия были описаны псевдопотенциалами проекционных присоединенных волн с валентными электронными конфигурациями  $2s^2 2p^1$  для В,  $2s^2 2p^4$  для О, и  $3s^1$  для Na, использованы формализм PBE для обменно-корреляционного функционала в обобщенном градиентном приближении (GGA), величина энергии обрыва 400 эВ и одна  $\Gamma$  точка в зоне Бриллюэна. Начальное состояние системы - неравновесное, но уже за несколько сотен расчетных шагов полная энергия, парциальные функции радиального распределения и другие характеристики приближались к равновесным.

Для разных концентраций  $\text{Na}_2\text{O}$  были определены парциальные функции радиального распределения атомов, проанализированы все ближайшие координации вокруг каждого сорта ионов, определены типы и количество устойчивых группировок, длины связей и углы в них, определена «степень тетраэдричности» для единиц  $\text{BO}_4$ . Проанализированы надструктурные единицы, представляющие кольца из шести или восьми чередующихся атомов бора и кислорода, причем обнаружено, что первые являются, а последние не являются плоскими образованиями. Определено количество мостиковых и немостиковых атомов кислорода

В качестве примера на рис. 3 проведена визуализация в программе GeoGebra трансформации треугольника в тетраэдр.

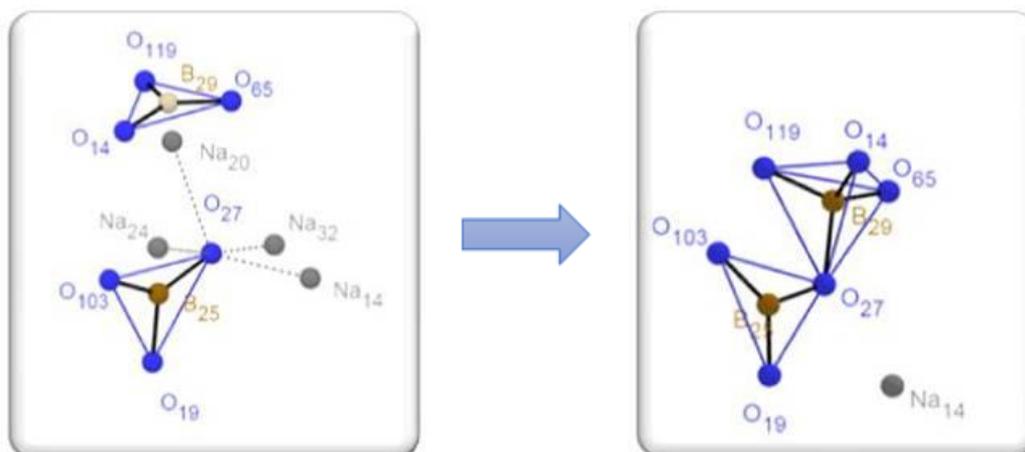


Рис. 3. Трансформация двух треугольников в треугольник и тетраэдр.

Кислород  $\text{O}_{27}$  теряет связи с атомами Na, становится мостиковым для атомов  $\text{B}_{29}$  и  $\text{B}_{25}$ , при этом  $\text{B}_{29}$  меняет координацию с III до IV.

Использованный подход позволяет изучить изменение локальных структурных характеристик в зависимости от концентрации и температуры и объяснить концентрационное поведение различных физико-химических свойств.

### Литература:

1. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society. 1996. V. 54. P. 11169-11186.

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

---

2. Yuryev A.A., Samoylova M.A. Calculations of sodium borate systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  using quantum molecular dynamics // Journal of Structural Chemistry. 2020. V. 61. N 5. P. 681-687.
3. Юрьев А. А., Цымбалист М. М., Самойлова М. А., Хохряков А. А. Анализ структурных единиц и их стабильности в расплаве  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  методом первопринципной молекулярной динамики // Расплавы. 2023. № 1. С. 22-38.
4. Мельчаков С.Ю., Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.П., Ягодин Д.А. Вязкость и свободная энергия активации вязкого течения натриевообратных расплавов // Физика химии и стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 253-261.
5. Kunugi M., Konishi A., Takeuchi S., Yamate T. Density of alkali borate glasses. // J. Soc. Matter. Sci. Jpn. 1972. V. 21. N 230. P. 978-980.

*Расчеты проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.  
Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.*

**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ  
ЭНЕРГЕТИКИ И  
АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ  
ОТРАСЛИ.  
УСТОЙЧИВОСТЬ К  
ОКИСЛЕНИЮ И  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ  
ВОЗДЕЙСТВИЯМ**

УДК 621.039.7

## РАЗРАБОТКА ГИБРИДНЫХ РАДИОИЗОТОПНЫХ БАТАРЕЙ НА $\alpha$ И $\beta$ ИСТОЧНИКАХ

Зеленина Е. В.<sup>1</sup>, Сахоненкова А. П.<sup>1</sup>, Сычев М. М.<sup>2</sup>, Бахметьев В. В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(Технический университет)

elena.v.zelenina@gmail.com

**Аннотация:** В процессе работы проводились исследования различных конструкций радиоизотопных источников питания на основе альфа и бета излучающих радионуклидов, стойкости конструкционных материалов к ионизирующему излучению, электротехнических параметров опытных прототипов радиоизотопных батарей в статическом и динамическом режимах. Также была разработана программа и методики проведения измерений основных электротехнических параметров прототипов и собран измерительный стенд, на котором были реализованы разработанные электротехнические схемы для получения данных по характеристикам прототипов радиоизотопных батарей. Было проведено сравнение электротехнических характеристик для прототипов с различными радиоизотопами; выдвинуты предположения о природе энергопреобразования; выработаны рекомендации по улучшению конструкции и подбору материалов, а также рекомендации по совершенствованию методик измерений и обчета полученных результатов.

В результате исследования были созданы прототипы радиоизотопных батарей комплексного типа на основе альфа и бета излучающих радионуклидов, демонстрирующие стабильные электротехнические характеристики в динамических испытаниях под нагрузкой. Оцененные значения КПД (10,6 % и 16,8 %), позволяют говорить об эффективности прототипов.

**Ключевые слова:** радиоизотопный источник питания, радиоизотопная батарея

Разработка радиоизотопных источников питания является перспективным направлением для применения в приборостроении и микроэлектронике. Батареи такого типа сочетают в себе автономность, долговечность работы, ограниченную периодом полураспада изотопа (и стойкостью конструкционных материалов) и небольшие размеры.

Радиоизотопные батареи осуществляют не-термоэлектрическое преобразование энергии радиоактивного распада в электричество по одному из трех основных принципов: прямое преобразование, не прямое преобразование и ядерные батареи прямого заряда. В отличие от бетавольтаических радиоизотопных батарей, в которых длительное бета-облучение приводит к разрушению полупроводникового кристалла и КПД которых не превышает 2% [1], более перспективной представляется конструкция ядерной батареи с прямым зарядом. Принцип ее работы заключается в прямой аккумуляции заряженных частиц, испускаемых электродом-источником, на противоположном электроде, где для разделения источника и электрода используется диэлектрик (как правило, вакуум). Такие батареи может быть построена с использованием бета- или альфа-излучателей (Pm-147, Po-210, Sr-90 и H-3) и способны выдавать киловольтные напряжения и наноамперные токи, с общей мощностью от долей до сотен нВт, в зависимости от активности изотопа. КПД большинства систем не превышает 3% [2, 3]. Вместо вакуума в батарее с прямым накоплением заряда может быть использован твердый диэлектрик [4] толщина которого превышает пробег частиц, так что все они останавливаются в диэлектрике, где накапливается заряд и электрическое поле создает электрический ток в сторону коллектора. Эффективность таких батарей в зависимости от типа диэлектрика и закладной активности может достигать 14 %. Очевидными недостатками батарей прямого заряда как на альфа, так и на бета-

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

изотопах являются, крайне малые токи и проблема стойкости конструкционных материалов к действию излучения.

Предложение использовать жидкую среду в конструкции не только для минимизации радиационных повреждений [5], но и для повышения плотности зарядов представляется перспективным, поскольку твердые материалы больше подвержены радиационным повреждениям и хуже способствуют переносу зарядов. Использование ионной жидкости, сорбированной на пористой углеродной матрице, при использовании диэлектрического, непроницаемого для ионов разделителя, позволяет сконструировать батарею гибридного типа, позволяющую не только генерировать энергию, но и хранить ее. Заряженные частицы, испускаемые радиоизотопным источником, накапливаются в диэлектрике, где происходит термолизация электронов и накопление заряда. Плотность заряда уменьшается по мере удаления от источника, и термолизированные электроны не могут двигаться обратно, так как там гораздо больше отрицательного заряда. Этот эффект называется пороговым эффектом, при котором формирование области пространственного заряда внутри диэлектрика выполняет функцию виртуального электрода. Электрическое поле из-за наличия этого объемного заряда создает ток в сторону коллектора. Схема конструкции опытного прототипа представлена на рисунке 1.

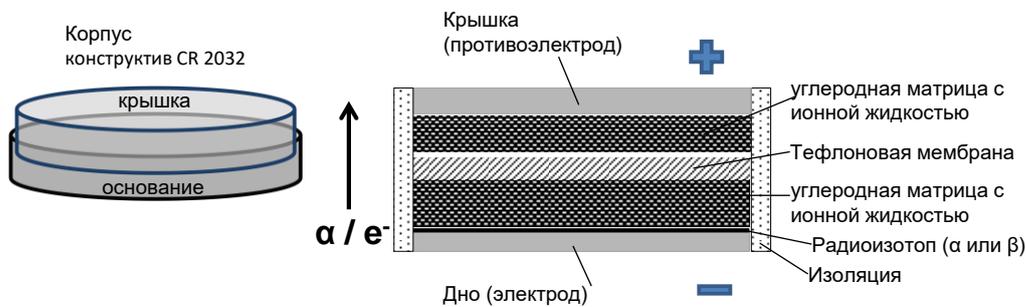


Рис. 1. Конструктив опытного прототипа.

На этом принципе было сконструировано несколько опытных прототипов с различными изотопами в качестве источников. Подбор материалов для прототипов радиоизотопных батарей был осуществлен экспериментальным путем; были испытаны различные материалы корпусов, типы углеродных матриц и ионных жидкостей. Определена оптимальная толщина диэлектрического разделителя в конструкции; показано влияние площади удельной поверхности матриц на емкость прототипов. Опытным путем установлена стойкость материалов в составе прототипов к действию излучения и коррозии.

Для контроля электротехнических параметров прототипов в различных режимах был собран измерительный стенд и разработаны специальные измерительные ячейки чтобы минимизировать контакт экспериментатора с образцом. Были разработаны схемы для снятия контрольных характеристик, таких как напряжение холостого хода и ток короткого замыкания; и методики расчетов электрической емкости и внутреннего сопротивления батарей. Основные характеристики прототипов и результаты измерений приведены в таблице 1. Статические характеристики измерялись на второй день с момента сборки и далее каждый день в одно и то же время, в одних и тех же условиях, для контроля стабильности прототипов и измерительной аппаратуры. Для прототипов с технецием-99 прослеживается прямая корреляция показателей мощности в зависимости от активности источника в составе прототипа.

# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Электротехнические параметры прототипов радиоизотопных батарей гибридного типа

Изотоп	Активность, мКи	Напряжение открытого контура, мВ	Ток короткого замыкания, мкА	Мощность (макс.), мкВт	Мощность на оптимальной нагрузке, мкВт	Мощность источника, мкВт	КПД, %
H-3	900	74	1,3	0,077	0,0197	30,6	0,064
H-3	900	77,4	0,32	0,02	0,0015	30,6	0,005
Tс-99	0,8	200	0,5	0,08	0,042	0,4	10,59
Tс-99	1,9	250	3	0,6	0,168	1	16,77
Pu-238	0,004	574	0,53	0,24	0,048	1,315	3,62
Am-241	0,0031	850	1,4	0,95	0,122	0,98	12,53

В ходе динамических испытаний прототипов проводилось определение оптимальной нагрузки, т.е. нагрузки, обеспечивающей наилучшую выходную мощность прототипа при эксплуатации. Испытания проводились при включении прототипа в схему на различных нагрузках в диапазоне 1 – 1000 кОм. Как видно из рис. 2 время заряда и разряда для прототипа с Am-241 составляет около 10 минут, а затем стабилизируется на плато. У прототипов с H-3 и Tс-99 циклы разряда и заряда составляют 20 – 30 мин, после чего тоже стабилизируются на некотором постоянном значении. В среднем, через сутки после полного разряда показатели  $U_{oc}$  и  $I_{sc}$  для прототипов возвращаются к первоначальным значениям. Лучшие показатели по мощности зафиксированы для прототипа с Tс-99 – 168 нВт, и это значение превышает мощность прототипа с Am-241, составившее 122 нВт. Эффективность (КПД) прототипов АИП оценивалась как соотношение мощности от источника и мощности прототипа на оптимальной нагрузке. Прототипы с Tс-99, и с Am-241 продемонстрировали значения КПД, которые позволяют говорить об эффективности данных образцов (см. табл.1).

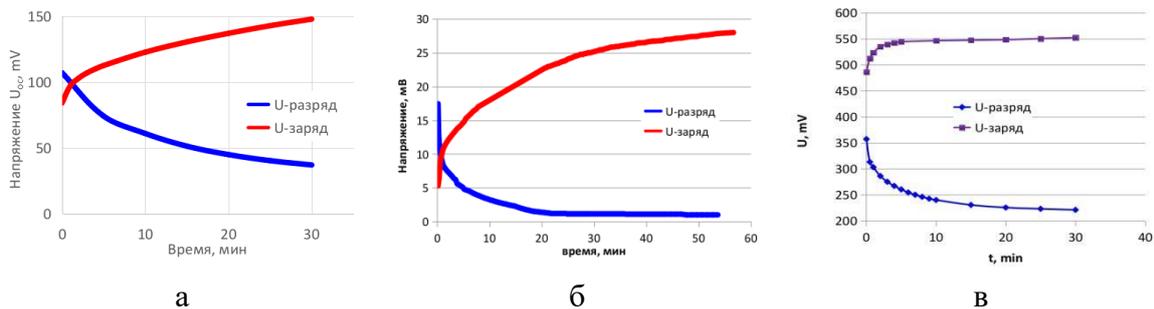


Рис. 2. Циклы заряда-разряда прототипов гибридных ядерных батарей с различными изотопами: а – Tс-99, б – H-3, в – Am-241.

Для оценки стабильности функционирования двух самых удачных прототипов на Tс-99 и Am-241 были проведены динамические испытания, включающие 10 циклов разряда и заряда на оптимальной нагрузке по 10 минут каждый (рис. 3). В ходе испытаний прототип демонстрирует хорошую стабильность показателей на всех циклах, что говорит о его устойчивости. Падение показателей по напряжению за десять циклов составило 0,6 и 7 % для прототипов с Am-241 и Tс-99 соответственно.

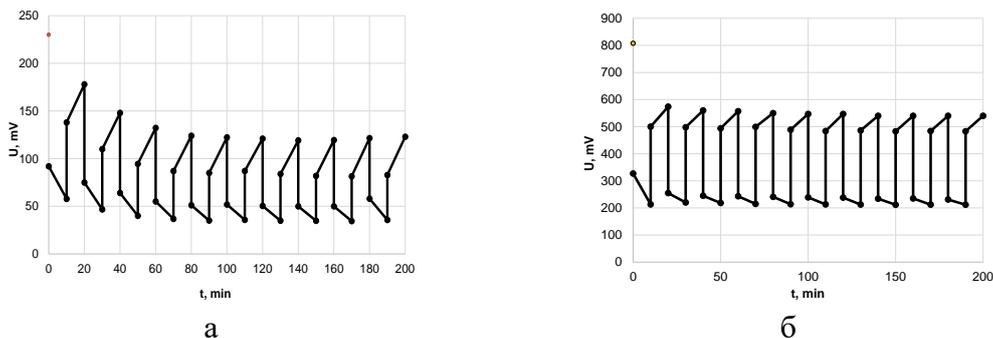


Рис. 3. Кривая циклов заряда-разряда прототипов при динамических испытаниях; а – прототип с Tс-99, б – прототип с Am-241

Таким образом, были созданы прототипы радиоизотопных батарей на основе альфа и бета излучающих радионуклидов, показывающие стабильные электротехнические характеристики в течение нескольких месяцев эксплуатации в динамических испытаниях под нагрузкой; и значения КПД, демонстрирующие эффективность разработанных образцов.

### Литература:

1. Bower, K.E. Polymers, Phosphors, and Voltais for Radioisotope Microbatteries / K.E. Bower (ed.), Y.A. Barbanel, Y.G. Shreter, et al. – CRC Press LLC, 2002. –477.
2. Rappaport, P. Radioactive Charging Effects With Dielectrics / P. Rappaport, E.G. Linder // J. Appl. Phys. -1953 – 24 - 9.
3. Anno, J.N. A Direct-Energy Conversion Device Using Alpha Particles / J.N. Anno // Nucl.News - 1962 - 6 -3.
4. Yakubova, G.N., Nuclear batteries with tritium and promethium-147 radioactive sources: Ph.D. dissertation / Department of Nuclear Plasma and Radiological Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010 – 173.
5. Nullmeyer, B. R. Self-healing effects in a semiordered liquid for stable electronic conversion of high-energy radiation / B. R. Nullmeyer // Scientific reports - 2018 - 8 – 12404.

УДК 546.831

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА $Zr(Nb)N$ С КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе

Ковалев И.А.<sup>1</sup>, Кочанов Г.П.<sup>1</sup>, Тарасов Б.А.<sup>2</sup>, Семина В.К.<sup>3</sup>, Шевцов С.В.<sup>1</sup>,  
Чернявский А.С.<sup>1</sup>, Солнцев К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Объединенный институт ядерных исследований им. Г.Н. Флерова, Дубна, Московская обл.,  
Россия*  
vankovskij@mail.ru

**Аннотация.** Синтезирована керамика на основе нитрида циркония с разным содержанием примеси ниобия. Исследована стойкость к окислению материала в процессе облучения высокоэнергетическими ионами ксенона. Получены удовлетворительные результаты для обоих составов.

**Ключевые слова:** нитрид циркония, керамика, сплав Zr-Nb.

В ранних работах [1, 2] было проведено исследование влияния облучения на устойчивость к окислению нитридов металлов подгруппы титана. Наряду с однокомпонентной нитридной керамикой были синтезированы и композитные гетероструктуры на основе нитридов с разным содержанием азота. Наибольшую стойкость проявили однокомпонентные структуры, имеющие стехиометричный состав. Однако, и они были подвержены окислению, затрагивающему существенные области внутреннего объема материала. Это значительно сказывается на изменении физических и механических свойств нитридной керамики. Один из путей решения вопроса, это добавление в систему примесей металлов, позволяющих существенно замедлить окислительные процессы. Для этого в работе [3] была использована добавка ниобия к исходному сплаву циркония и описан процесс нитридации твердых растворов Zr-Nb с содержанием Nb от 0,1 до 5%.

В данной работе, объектом исследования были выбраны циркониевые сплавы состава 2,5 и 5 % (масс.) Nb, изготовленные холодной прокаткой иодидного циркония (ТУ 95.46-97). Из него вырезались образцы в виде лент длиной 60 мм, сечением 3.0 × 0.3 мм. При температуре 1900° С и времени процесса 180 мин. в атмосфере азота (особой чистоты марки «6.0» (ГОСТ 10157-79)) были получены и описаны керамические образцы (Zr-Nb)N [3]. Облучение производили со стороны свободной поверхности ионами Хе (167МэВ 1\*10<sup>14</sup>).

Последующее исследование свободной поверхности и сколов образцов производили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) фирмы ZEISS (LEO-1420).

Существенных отличий для обоих составов не обнаружено. Полученные изображения со свободной поверхности образцов, указывают на повсеместное присутствие оксида, однако в некоторых областях он формирует сплошной слой (Рис.1а), а в других присутствует в незначительном количестве, проявляясь в основном по границам нитридного зерна (Рис.1б).

При исследовании поперечных сколов образцов отмечено, что толщина оксидированного слоя не превышает 10 мкм (Рис.2). Присутствие дефектной структуры на расстоянии до 50 мкм вглубь образца вызвано особенностями синтеза нитрида, а не влиянием облучения. Внутренний объем керамических образцов остается неизменным. Подобного рода пористость и полости присущи необлученным образцам (Рис.3).

Введение ниобия в состав циркониевого сплава позволяет снизить температуру синтеза на несколько сотен градусов и значительно повысить сопротивление к окислению при облучении нитридной керамики.

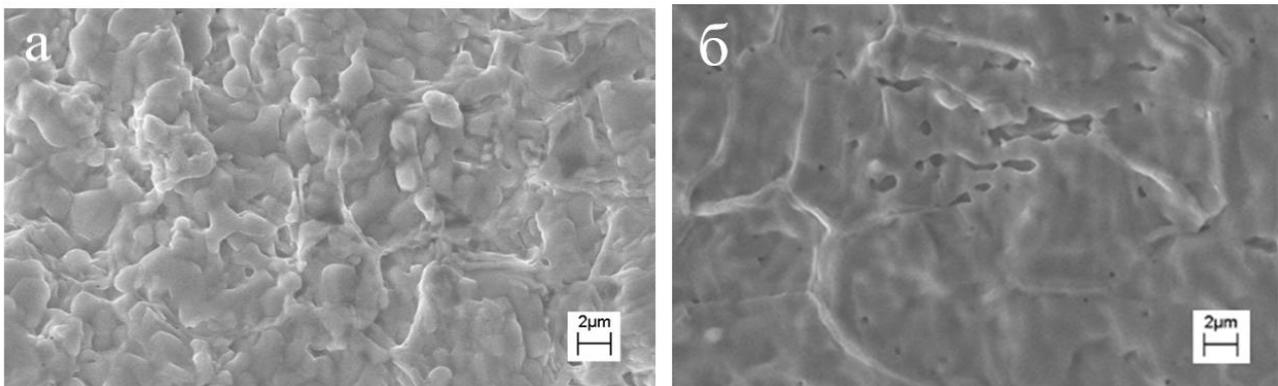


Рис. 1. РЭМ-изображения оксидированной свободной поверхности нитридной керамики (5 % Nb), после облучения потоком ионов Хе.

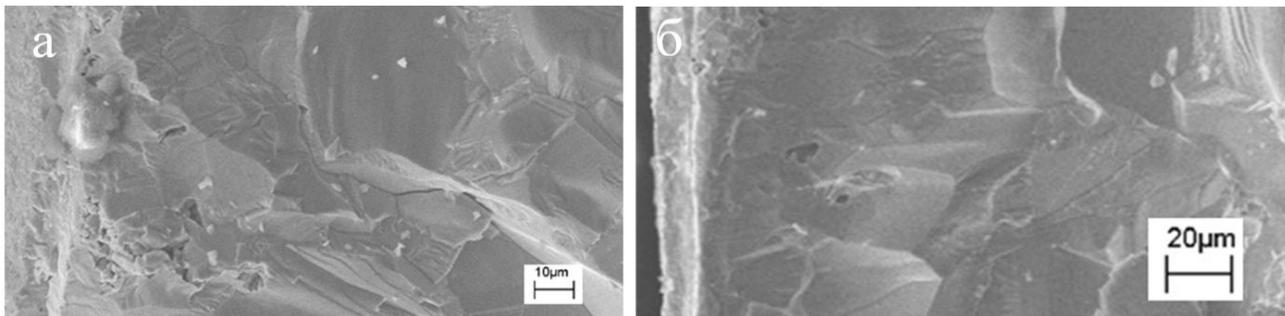


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности сколов облученных образцов: а – образец нитрида с 2,5 % Nb; б – образец нитрида с 5 % Nb.

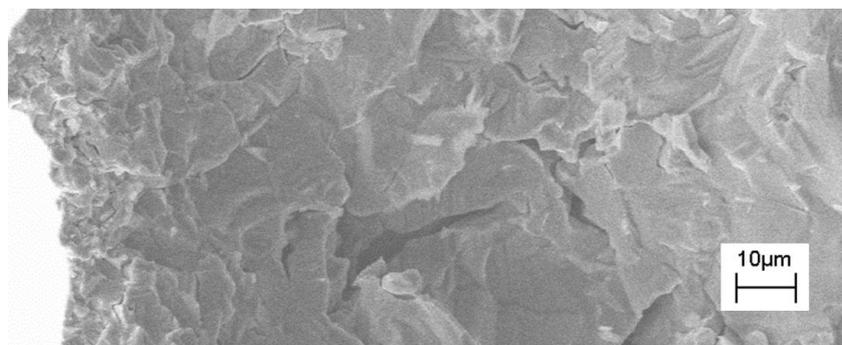


Рис. 3. Характерное РЭМ-изображение скола исходной керамики (нитрид с 2,5 % Nb) после синтеза.

## Литература:

1. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Нечаев А.Н., Огарков А.И., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Устойчивость структуры компактной керамики нитрида циркония к облучению высокоэнергетическими ионами ксенона. // Неорганические Материалы, том 52, № 12, с. 1311–1315.
2. А. И. Огарков, С. В. Шевцов, К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев. Эффект облучения нитридов титана, циркония и гафния высокоэнергетическими ионами. // Неорганические Материалы, 2016, том 52, № 6, с. 612–616.
3. Ковалев И.А., С.В. Канныкин, А.А. Коновалов, Г.П. Кочанов, А.И. Огарков, Б.А. Тарасов, Д.П. Шорников, С.С. Стрельникова, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев. Фазовые превращения при высокотемпературной нитридизации сплавов Zr-Nb // Неорганические Материалы, 2022, том 58, № 4, с. 382–388.

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

УДК 544

## РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЁКЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

Кравец В.А., Дементьева Е.В., Попова Т.Б., Бураков Б.Е., Яговкина М. А., Заморянская М.В.  
ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
vladislav2033@yandex.ru

**Аннотация.** Работа направлена на исследование радиационно-стимулированных эффектов, в активированных Eu боросиликатных стеклах.

**Ключевые слова:** стекла оксидные боросиликатные, R7/T7,  $\text{Eu}^{3+}$ , облучение электронным пучком

Данная работа произросла из специальной задачи – инкапсуляции радиоактивных материалов. В процессе работы был разработан радиационно-стойкий состав висмутового оксидного боросиликатного стекла и подобран температурный режим синтеза в условиях без выработки. В качестве материала для сравнения были синтезированы и исследованы боросиликатные оксидные стекла R7/T7, предназначенные для иммобилизации ядерных отходов. Основная часть работы направлена на исследование радиационно-стимулированных эффектов, активированных Eu боросиликатных стекол, где Eu - люминесцентный центр.

Было показано, что при определенной плотности облучения электронным пучком, начинается процесс радиационно-стимулированной декомпозиции стекол, сопровождающийся изменениями рельефа, состава и люминесцентных свойств стекол. Особое внимание уделялось поведению Na в стекле при облучении электронным пучком. В ходе исследования была предложена эмпирическая методика оценки радиационного разогрева стекол в процессе облучения электронами средних энергий. В ходе построения методики были затронуты вопросы как радиационного повреждения стекол, так и вопросы моделирования потери энергии электронов в облучаемой области стекла. Образцы были исследованы методами локальной катодлюминесценции, оптической микроскопии, рентгеновского микроанализа и растровой электронной микроскопии.

Висмутовые стекла показали большую устойчивость состава и катодоллюминесцентных свойств при облучении электронным пучком средних энергий, чем стекло, предназначенное для иммобилизации радиоактивных отходов R7/T7.

УДК 621.357

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Кузнецов С.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,  
ФИЦ КНЦ РАН, Анатимы, Россия  
s.kuznetsov@ksc.ru*

**Аннотация.** Электролизом солевых расплавов на различных материалах получены защитные покрытия на основе ниобия и гафния для высокотемпературного применения.

**Ключевые слова:** расплавы, покрытия ниобия и гафния

Экстремальные условия эксплуатации изделий обуславливают применение дорогостоящих тугоплавких металлов и сплавов, обеспечивающих высокие рабочие характеристики. Одним из рациональных путей решения данной проблемы является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. создание композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства.

В настоящее время основными методами получения покрытий являются методы газофазного синтеза, плазменного и детонационного напыления. В то же время для получения покрытий различного функционального назначения широкие перспективы открываются при использовании солевых расплавов.

Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием и методом бестокового переноса.

Для космической техники требуются проводники с жаростойкой оболочкой и высокопроводящим сердечником. Для работы в космическом вакууме при температурах 800-900°C этим требованиям отвечает композиция медь-ниобий, в которой медный сердечник может быть заменен с целью улучшения механических свойств сплавом из внутреннеокисленной меди.

Ниобиевые покрытия наносили электролизом расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей 10 мас.% гептафторониобата и 3 мас.% гексафтороцирконата калия. Температура электролиза – 750°C, катодная плотность тока – 0.01-0.1 А см<sup>-2</sup>, растворимым анодом служил ниобий электроннолучевой плавки. Показано, что использование электролита с акцептором кислорода (K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) позволяет увеличить срок эксплуатации электролита, уменьшить содержание кислорода в покрытии, что в свою очередь обеспечивает высокие механические свойства покрытия из ниобия [1].

Для нанесения покрытий на длинномерные образцы из сплава меди использовалась конструкция с креплением вращающегося ролика на штанге, смонтированной на верхней крышке электролизера, что позволяло существенно упростить эксплуатацию установки. Важным требованием, предъявляемым к подобным покрытиям, является отсутствие пор. Контроль пористости длинномерных проводников с покрытием ниобия проводился модифицированным методом Эрхардта, который основан на измерении анодного тока растворения подложки при определенном положительном потенциале, когда материал покрытия пассивен [1].

Определены коэффициенты взаимной диффузии композиции Cu-Nb и определен ее ресурс эксплуатации.

Задача электроосаждения гафния на ниобиевую подложку вызвана необходимостью кратковременной защиты ниобия от окисления на воздухе при температуре 600°C. Защитный слой при этом должен сохранять пластичность, обеспечивающую изгиб без разрушения

полученной композиции. Поэтому усилия были направлены на поиски композиций, имеющих наряду с жаростойкостью еще и достаточно высокую пластичность. Этим требованиям удовлетворяют композиции на основе твердых растворов. Гафний обладает высокой жаростойкостью и образует с ниобием ряд твердых растворов, имеющих высокие механические характеристики.

Было изучено электроосаждение покрытий гафния на ниобий из хлоридных и хлоридно-фторидных солевых расплавов. Разработаны коррозионный и электрохимический методы определения пористости покрытий из гафния на ниобии. Показана возможность защиты ниобия от окисления в атмосфере воздуха при температуре 600°C электроосаждением беспористых покрытий из гафния [2, 3].

Для высокотемпературной пайки конструкций из тугоплавких металлов в настоящее время используется припой медь-цирконий. В данном исследовании электроосаждением гафния на катод из меди (фольга) в солевых расплавах получен высокотемпературный припой Cu-Hf. Проведенные исследования показали, что при длительном процессе электролиза (несколько часов) между медной подложкой и покрытием из гафния образуется ряд интерметаллических соединений, которые из-за своей значительной толщины и различных коэффициентов термического расширения ухудшают сцепление покрытия с подложкой. Для предотвращения образования интерметаллидов значительной толщины при нанесении покрытий гафния на медь необходимо вести процесс электролиза при достаточно высокой катодной плотности тока ( $>0.1 \text{ А см}^{-2}$ ) и минимально возможном времени нахождения изделия в расплаве в расчете на необходимую толщину покрытия из гафния. Эти условия выполнялись при электрохимическом получении высокотемпературных припоев композиции медь-гафний [4].

Композиция медь-гафний показала себя перспективным припоем и обладает целым рядом преимуществ по сравнению с известным припоем медь-цирконий. Полученные образцы биметаллической композиции медь-гафний были использованы при пайке агрегатов космической техники [4].

Благодаря высокой температуре плавления, хорошей коррозионной стойкости и относительно низким коэффициентам теплового расширения тугоплавкие металлы могут использоваться в качестве конструкционных материалов для различного типа химических реакторов. В ряде работ молибден был выбран в качестве материала из-за его высокой теплопроводности. Однако молибден подвергается коррозии при контакте с агрессивными газами и парами воды при повышенных температурах.

Для повышения стойкости молибдена к окислению использовалось электроосаждение покрытий из гафния. Электроосаждение гафниевых покрытий на молибденовую подложку проводили в расплаве  $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$  (10 мас.%) -  $\text{NaF}$  (5 мас.%) при плотности катодного тока 5-100  $\text{мА см}^{-2}$  и температурах 700, 750 и 800°C. Было показано, что покрытие из гафния улучшает коррозионную стойкость молибдена в разы в воздушно-водяной смеси при температуре 500°C и времени испытаний 80 часов [5].

### Литература:

1. Kuznetsov S. A. Electrodeposition of Niobium Coatings on Long Conductors from a Copper Alloy // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. P. D694-D699.
2. Кузнецов С.А. Защита ниобия от окисления электроосаждением покрытий в солевых расплавах гафния. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. №2. С. 314-322.
3. Кузнецов С.А. Создание материалов для космической техники электрохимическими методами в солевых расплавах // Космический вызов XXI века. М.: Торус Пресс. 2016. Т. 5. С. 85-87.
4. Kuznetsov S. A. Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts. // Chemical Papers 2012. V. 66, No 5. P. 513-518.
5. Kuznetsov S. A. Electroreduction of hafnium and electrodeposition of its protective coatings on a molybdenum substrate in chloride-fluoride melt. // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. 142503.

УДК 666.9-13

## СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВ СИЛИКАТА ЦИНКА

Ярусова С.Б.<sup>1</sup>, Жевтун И.Г.<sup>1</sup>, Михайлов М.М.<sup>2</sup>, Гордиенко П.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>2</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Томск, Россия

yarusova\_10@mail.ru

**Аннотация.** Исследована отражательная способность и радиационная стойкость материала на основе синтетических силикатов цинка (виллемита  $Zn_2SiO_4$  и хардистонита  $Ca_2ZnSi_2O_7$ ). Показано, что при облучении исследуемого материала ускоренными электронами с энергией 30 кэВ регистрируется высокая отражательная способность и радиационная стойкость, что указывает на потенциальную возможность его использования в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий космических аппаратов класса «солнечные оптические отражатели».

**Ключевые слова:** силикаты цинка, отражательная способность, радиационная стойкость, пигмент, терморегулирующие покрытия.

В процессе эксплуатации космические аппараты подвергаются воздействию факторов космического пространства. Терморегулирующие покрытия (ТРП) являются основным элементом систем терморегулирования космических аппаратов, и подвергаются прямому действию излучений космического пространства. В процессе орбитального полета в них образуются фото- и радиационные дефекты, что приводит к ухудшению рабочих характеристик. Среди существующих ТРП космических аппаратов наиболее технологичными и дешевыми являются лакокрасочные ТРП, состоящие из наполнителя-пигмента (оксиды металлов  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , шпинели  $ZnTiO_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ) и связующего (силикатные материалы или органические соединения) [1]. Ранее авторами данной работы были проведены исследования, показывающие, что силикаты кальция, полученные в многокомпонентной системе  $CaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ , характеризуются высоким коэффициентом отражения в области  $\lambda \leq 200$  нм; их белизна составляет 95–98 %. Материал на основе волластонита  $CaSiO_3$ , полученный из вышеуказанной системы, обладает высокими значениями коэффициента отражения в видимой и ближней ИК областях спектра, а также высокой радиационной стойкостью, и может быть рекомендован в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий космических аппаратов класса «солнечные оптические отражатели» [2]. С дальнейшим развитием исследований [3, 4] авторами был предложен состав терморегулирующих покрытий на основе двух силикатных компонентов: игольчатого псевдоволластонита  $\alpha-CaSiO_3$  в качестве пигмента и силиката свинца  $PbSiO_3$  в качестве связующего. Проведено детальное исследование отражающих свойств и радиационной стойкости двухкомпонентной системы  $CaSiO_3 - PbSiO_3$  после нагревания до точки плавления связующего. Изучены структурные изменения, происходящие в системе, при облучении электронами с энергией 30 кэВ.

Интерес представляет исследование отражательной способности и радиационной стойкости не только оксида цинка  $ZnO$ , но и материала на основе силикатов цинка (виллемита  $Zn_2SiO_4$  и хардистонита  $Ca_2ZnSi_2O_7$ ), полученного в водной многокомпонентной системе. Это связано как с отсутствием подобных исследований в научной литературе, так и с тем, что помимо применения силикатов цинка при создании диэлектрических и оптических материалов, появляются работы по созданию неорганических цинк-силикатных покрытий, цинксодержащего волластонита с уникальными характеристиками [5].

Синтез материала на основе силиката цинка (далее – МСЦ) осуществляли в два этапа: синтез гидросиликата кальция CSH (I); обработка полученного рентгеноаморфного силиката кальция водным раствором соли цинка в стехиометрическом соотношении.

Согласно данным рентгенофазового анализа, МСЦ является рентгеноаморфным, но в составе образца обнаружена кристаллическая фаза карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в модификации арагонита, что обусловлено карбонизацией вследствие взаимодействия реакционной системы с водой и растворенным в ней углекислым газом. Содержание основных элементов (масс. %): Zn – 50,0; Ca – 17,5; Si – 32,2.

Согласно данным термогравиметрического анализа, синтезированный образец характеризуется общей потерей массы 19,7 % в интервале температур от 20 до 1000°C. На термограмме в интервале 50-300°C и 650-700°C регистрируются эндоэффекты, связанные с потерей адсорбционной и кристаллизационной воды и с разложением  $\text{CaCO}_3$ . Экзоэффект при температуре 838°C связан с переходом аморфных гидратированных форм силикатов цинка и кальция в соответствующие кристаллические формы, что подтверждает рентгенофазовый анализ образца после термогравиметрического анализа. После обжига полученного осадка при температуре 900°C дифрактограмма содержит кристаллические фазы силикатов цинка (виллемита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и хардистонита  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ), и волластонита  $\text{CaSiO}_3$ .

Исследование спектров диффузного отражения ( $\rho_\lambda$ ) и облучение порошков МСЦ (после обжига при температуре 900°C) электронами ( $E=30$  кэВ,  $\Phi = (0,5; 1,0; 1,51; 1,97) \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>,  $T=300$  К,  $P=5 \cdot 10^{-7}$  тор) осуществляли в имитаторе условий космического пространства – в установке «Спектр» [2]. Регистрацию спектров  $\rho_\lambda$  осуществляли в вакууме, на месте облучения порошков (in situ).

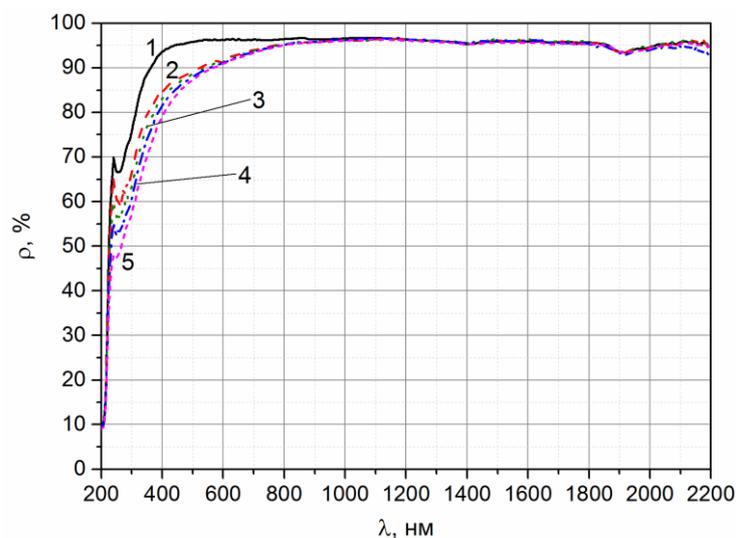


Рис. 1. Спектры  $\rho_\lambda$  до (1) и после облучения порошка МСЦ ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом  $0,5 \cdot 10^{16}$  (2);  $1 \cdot 10^{16}$  (3);  $1,51 \cdot 10^{16}$  (4) и  $1,97 \cdot 10^{16}$  (5) см<sup>-2</sup>

На рис. 1 приведены спектры диффузного отражения порошка МСЦ до и после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ при различном флюенсе. Из анализа спектров следует, что край фундаментального поглощения для МСЦ составляет 200-250 нм. Коэффициент диффузного отражения силиката цинка при значениях флюенса электронов  $(0,5-1,97) \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> в области 400-2200 нм не опускается ниже 95%, наблюдается лишь незначительное монотонное снижение  $\rho_\lambda$  с ростом длины волны до 1900 нм на 1-2 %. По мере увеличения флюенса электронов наблюдается уменьшение отражательной способности порошка в УФ и видимой части спектра в диапазоне 250-800 нм. В области больших длин волн независимо от флюенса электронов коэффициент отражения не изменяется.

В разностных спектрах диффузного отражения  $\Delta\rho_\lambda$  образцов МСЦ, полученных путем вычитания спектров облученных порошков из спектра необлученного порошка, проявляются полосы поглощения, наведенного облучением. Сравнительный анализ этих спектров указывает на то, что при увеличении флюенса электронов максимумы изменения коэффициента отражения находятся в области 250 и 320 нм.

На рис. 2 приведены значения изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения  $\Delta a_s$  в зависимости от флюенса электронов.

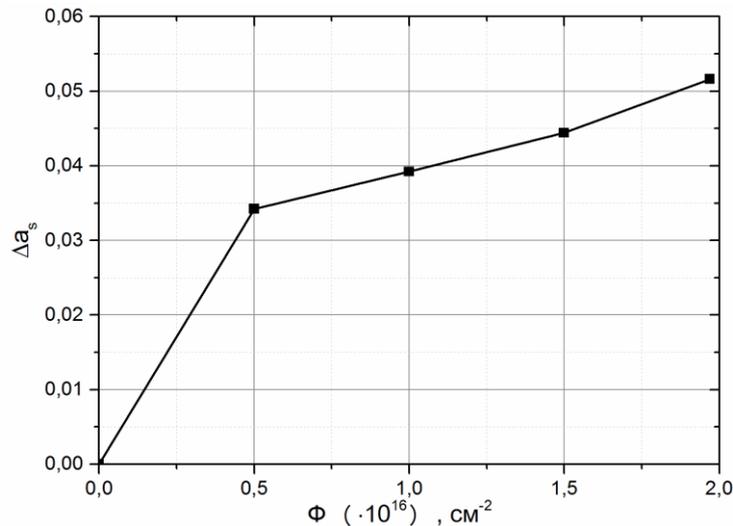


Рис.2. Зависимость изменений коэффициента поглощения  $\Delta a_s$  порошка МСЦ от флюенса электронов с энергией 30 кэВ

При увеличении значений флюенса электронов от  $0,5 \cdot 10^{16}$  до  $1,97 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдается линейное возрастание интегрального коэффициента в довольно узком диапазоне 0,034-0,052.

Таким образом, при облучении материала на основе силиката цинка ускоренными электронами с энергией 30 кэВ регистрируется высокая отражательная способность и радиационная стойкость, что делает МСЦ перспективным материалом для использования в качестве пигмента для терморегулирующих покрытий космических аппаратов класса «солнечные оптические отражатели».

### Литература:

1. Михайлов М.М. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Новосибирск: «Наука» Сиб. изд. фирма РАН, 1999. 192 с.
2. Gordienko P.S., Mikhailov M.M., Banerjee S., Sharma Y.C., Yarusova S.B., Zhevtun I.G., Vlasov V.A., Shabalin I.A., Sushkov Yu.V. Effect of annealing conditions on the structure, phase and granulometry composition, and reflectance spectra and their changes on irradiation for calcium silicate powders // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol.197. P. 266–271. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.033
3. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Kulchin Yu.N., Nikitin A.I., Pivovarov D.S., Yarusova S.B., Golub A.V., Nikiforov P.A., Timchenko V.A. Influence of Titanium Surface Porosity on Adhesive Strength of Coatings Containing Calcium Silicate. *Materials*. 2020. Vol.13(20). 4493. DOI: 10.3390/ma13204493
4. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Mikhailov M.M., Yarusova S.B., Lapin A.N., Yuriev S.A. Reflective properties and radiation resistance of components of thermal control coatings based on  $\text{CaSiO}_3$ – $\text{PbSiO}_3$  // *Materialia*. 2022. Vol.24. 101499. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101499
5. Mardin S., Hamzawy E.M.A., Abd El-Aty A., El-Bassyouni G.T. Zn-containing Wollastonite with Well-defined Microstructural and Good Antifungal Activity // *Silicon*. 2023. DOI: 10.1007/s12633-023-02360-3

*Работа выполнена в рамках гос. задания Института химии ДВО РАН  
№ FWFN(0205)-2022-0002.*

**СТЕНДОВЫЕ**

**ДОКЛАДЫ**

УДК: 666.3; 666.3-187

## ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИАЛОНОВ

Ахмадуллина Н.С.<sup>1</sup>, Сиротинкин В.П.<sup>1</sup>, Ким К.А.<sup>1</sup>, Лысенков А.С.<sup>1</sup>, Фролова М.Г.<sup>1</sup>,  
Шевцов С.В.<sup>1</sup>, Шишилов О.Н.<sup>2</sup>, Каргин Ю.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,  
119991, Ленинский пр., 49*

<sup>2</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических  
технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86  
nakhmadullina@mail.ru*

**Аннотация:** В работе изучено влияние фторида натрия NaF и оксида лютеция Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как спекающих добавок на фазовый состав и физико-механические свойства оксонитридов алюминия-кремния – сиалонов состава Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> и Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Показано, что использование фторида натрия в качестве спекающей добавки может приводить к существенным изменениям в фазовом составе образцов, при этом наблюдается их компактирование (повышение плотности), однако твёрдость и прочность на изгиб в большинстве случаев снижаются. Напротив, при использовании Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически не наблюдается сдвигов в фазовом составе образцов, при этом плотность также возрастает, и, кроме того, твердость и прочность на изгиб возрастают в случае Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub>, в то время как для Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> происходит значительное понижение прочности на изгиб и небольшое понижение твёрдости.

**Ключевые слова:** оксонитрид, алюминий, кремний, спекание, добавки

Нитридные керамические материалы обладают высокой термической, химической и механической стабильностью, что определяет их применение в машиностроении, авиакосмической, химической и медицинской промышленности [1–5]. Оксонитриды кремния-алюминия (SiAlON – сиалоны) используются для изготовления деталей автомобильных двигателей, сильно нагруженных подшипников, лопаток газовых турбин и т.п. [1,6–8]. Однако их получение представляет определенные сложности в силу довольно низкой скорости диффузии, которая становится заметной только при температурах выше 1700°C, при которых уже может наблюдаться частичное разложение Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Поэтому в настоящее время активно ведётся разработка подходов с использованием спекающих добавок, которые облегчают образование жидкой фазы и позволяют снизить температуру спекания под давлением или же без него [9]. Нами было проведено исследования влияния NaF и Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как спекающей добавки для β-SiAlON'ов на состав и структуру Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> и Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>.

Использовались порошки сиалонов, полученные от ООО «Плазмотерм». Согласно данным РФА, материалы представляют собой практически однофазные образцы Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> (SiAlON-1) и Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (SiAlON-2), содержащие менее чем 3 об. % X-SiAlON Si<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N. Фторид натрия (NaF) и оксид лютеция (Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) квалификации «х.ч.», а также ацетон квалификации «х.ч.» использовались без дополнительной очистки. β-сиалон SiAlON-1 или SiAlON-2 смешивался с соответствующим количеством фторида натрия (0.5 или 2.0 масс. %) или оксида лютеция (0.5 или 5.0 масс. %). Смесь гомогенизировалась и подвергалась предварительному обжигу на воздухе при температуре 900°C в течение 2 часов, после чего следовало прессование и основной обжиг при температуре 1650°C в течение 2 часов в токе азота под давлением в 1 атм.

Образцы с добавкой NaF после обжига показывают сложный фазовый состав, который зависит от исходной структуры сиалона и количества использованного NaF. Так, для образцов SiAlON-1:NaF Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> после обжига остаётся основной фазой. Образец SiAlON-1:0.5%NaF содержит Si<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> в качестве минорной фазы, а в образце SiAlON-1:2.0%NaF в качестве минорных фаз присутствуют Si<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> и Si<sub>3,1</sub>Al<sub>2,9</sub>O<sub>2,9</sub>N<sub>5,1</sub> в примерно

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

эквивалентных количествах (рис. 1a и 1b, табл. 1). Напротив, для образцов **SiAlON-2:NaF** исходная фаза  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_6$  не обнаруживается после обжига. Образец **SiAlON-2:0.5%NaF** содержит  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  в качестве основной фазы, а в образце **SiAlON-2:2.0%NaF** преобладает фаза  $\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{2.9}\text{O}_{2.9}\text{N}_{5.1}$ . Минорными фазами в образце **SiAlON-2:0.5%NaF** являются  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  and  $\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{2.9}\text{O}_{2.9}\text{N}_{5.1}$  (рис. 1c, табл. 1). Наконец,  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  и  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  являются формально минорными фазами в образце **SiAlON-2:2.0%NaF**, однако фактически все три фазы имеют сопоставимое содержание (рис. 1d, табл. 1).

Таблица 1. Фазовый состав образцов **SiAlON:NaF** после обжига.

Образец	Основная фаза	Минорные фазы
<b>SiAlON-1:0.5%NaF</b>	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$
<b>SiAlON-1:2.0%NaF</b>	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ и $\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{2.9}\text{O}_{2.9}\text{N}_{5.1}$
<b>SiAlON-2:0.5%NaF</b>	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и $\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{2.9}\text{O}_{2.9}\text{N}_{5.1}$
<b>SiAlON-2:2.0%NaF</b>	$\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{2.9}\text{O}_{2.9}\text{N}_{5.1}$	$\text{Si}_5\text{AlON}_7$ и $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$

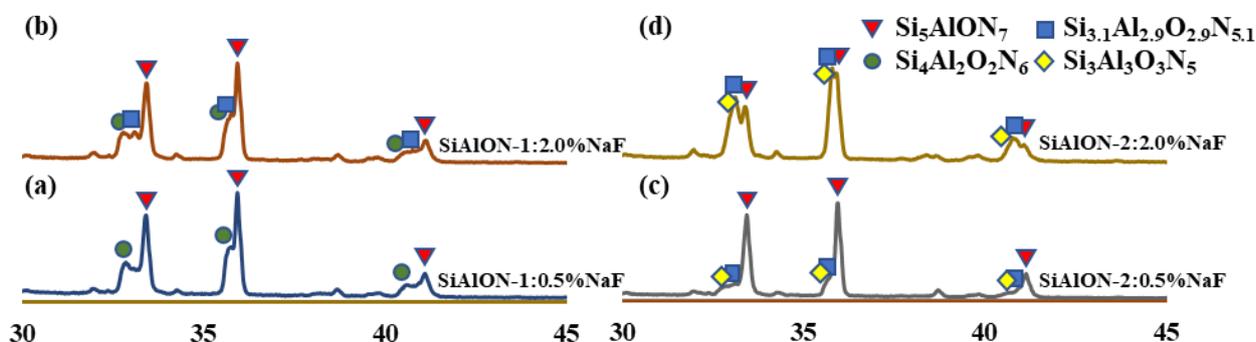


Рис.1. Характеристичная часть дифрактограмм образцов **SiAlON:NaF** после обжига.

В отличие от образцов, полученных с использованием в качестве спекающей добавки фторида NaF, образцы  $\beta$ -**SiAlON:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** после обжига имеют фазовый состав, весьма близкий к исходным образцам **SiAlON-1** и **SiAlON-2**, соответственно. Во всех образцах основной является фаза исходного сиалона ( $\text{Si}_5\text{AlON}_7$  или  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ ), в то время как минорная фаза представляет собой, вероятнее всего, X-сиалон  $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{O}_7\text{N}$ . X-сиалон содержится также в качестве примеси в образцах **SiAlON-1** и **SiAlON-2**, где его содержание не превышает 3 об. %. В образцах же  $\beta$ -**SiAlON:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** содержание X-сиалона может быть оценено на уровне 6-8 об. %.

РЭМ-изображения образцов после обжига показывают некоторую консолидацию отдельных кристаллитов в компактный материал (рис. 8), однако, как в случае NaF, так и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , этот процесс далёк от завершения. На изображениях образцов как до, так и после спекания отчётливо видны границы отдельных кристаллитов, а также полости в объеме материала. Размер непрерывных участков в образцах после обжига заметно больше, чем для исходных материалов **SiAlON-1** и **SiAlON-2**, этот эффект консолидации для образцов **SiAlON:NaF** выражен в большей степени, чем для **SiAlON:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Измерения плотности показывают, что её прирост для образцов **SiAlON:0.5%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** относительно исходных образцов **SiAlON-1** и **SiAlON-2** эквивалентен приросту для образцов **SiAlON:0.5%NaF**. Для образцов же **SiAlON:5.0%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** прирост плотности превосходит прирост для образцов **SiAlON:2.0%NaF**. Микротвёрдость по Виккерсу также заметно возрастает для образца **SiAlON-1:0.5%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** по сравнению с **SiAlON-1**, а микротвёрдость образца **SiAlON-1:5.0%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** находится примерно на том же уровне, что и **SiAlON-1:0.5%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (табл. 2). Напротив, для образцов **SiAlON-2:0.5%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** и **SiAlON-2:5.0%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** микротвёрдость оказывается ниже по сравнению с исходным образцом **SiAlON-2** (но на

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

том же уровне, что для образцов **SiAlON-1:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) – при этом следует иметь в виду, что для самого образца **SiAlON-2** характерна гораздо более высокая твёрдость в сравнении с **SiAlON-1**. Таким образом, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как спекающая добавка оказывает положительное влияние на твёрдость в случае Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> и отрицательное – в случае Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, при чём содержание Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказывает выраженного влияния в интервале от 0.5 до 5.0 масс. %. Что касается влияния на прочность на изгиб, то оно также оказывается скорее положительным в случае Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> (хотя эффект является слабо выраженным и требует более высокого – до 5.0 масс. % содержания добавки) и явно отрицательным в случае Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Для образцов **SiAlON:NaF** во всех случаях наблюдалось существенное (от -10 до -25%) снижение микротвёрдости, в то время как прочность на изгиб остаётся практически неизменной за исключением образца **SiAlON:0.5NaF**, для которого прирост составил +15%.

Таблица 2. Плотность, микротвёрдость и прочность на изгиб образцов **SiAlON:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**.

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвёрдость по Виккерсу, ГПа	Прочность на изгиб, МПа
<b>SiAlON-1</b>	3.04	17.8±0.6	255
<b>SiAlON-1:0.5%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.11	19±0.9	224±62
<b>SiAlON-1:5.0%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.19	18.7±1.4	287±25
<b>SiAlON-2</b>	3.01	21.4±0.9	306
<b>SiAlON-2:0.5%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.11	19.2±0.8	–
<b>SiAlON-2:5.0%Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.17	18.6±0.8	206±59

Таким образом, использование Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве спекающей добавки позволяет избежать изменений фазового состава сialонов, которые наблюдались при использовании NaF. При этом для Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> уже при использовании Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 0.5 масс. % может быть достигнуто заметное повышение микротвёрдости материала. Дальнейшее увеличение содержания Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 5.0 масс. % не позволяет достичь повышения микротвёрдости, однако даёт некоторое увеличение прочности на изгиб. В случае Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> добавка Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 0.5 и 5.0 масс. % приводит к снижению как микротвёрдости, так и прочности на изгиб, при этом падение прочности на изгиб является более выраженным. Добавка NaF в большинстве случаев приводит к снижению как микротвёрдости, так и прочности на изгиб.

### Литература:

1. Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic materials and phosphors based on silicon nitride and sialon // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 13. P. 1325–1342.
2. Ахмадуллина Н.С., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. Эффекты сенсбилизации в нитридных материалах, легированных ионами редкоземельных металлов // Изв. Акад. Наук сер. Хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 825–837.
3. Yan D.-S. Enhancing materials design capability through understanding multicomponent phase relationships // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. № 2. P. 509–515.
4. Kurama S., Hermann M., Mandal H. The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of  $\alpha$ -SiAlON ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. № 1. P. 109–119.
5. Thompson D.P. Cooking up tougher ceramics // Nature. 2002. V. 417. P. 237.
6. Jack K.H. Sialons and related nitrogen ceramics // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1135–1158.
7. Gauckler L.J., Lukas H.L., Petzow G. Contribution to the Phase Diagram Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 58. № 7–8. P. 346–347.
8. Hampshire S. SiAlONs and the Representation of Phase Relationships in Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses, V. 2. Amsterdam: Elsevier. 2021. P. 119–127.
9. Hampshire S. Silicon Nitride Ceramics // Mater. Sci. Forum. 2009. V. 606. P. 2741.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН в области фундаментальных научных исследований № 075-01176-23-00.*

УДК 544.016

## ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Балабанова Е.А.,<sup>1</sup> Репин Д.А.,<sup>2</sup> Тюрнина Н.Г.,<sup>1</sup> Тюрнина З.Г.,<sup>1</sup> Шугуров С.М.,<sup>1,2</sup>,  
Лопатин С.И.,<sup>1</sup> Полякова И.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

balabanova.e.a@yandex.ru

**Аннотация.** Методом твердофазового синтеза получены образцы в системах BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в широком диапазоне концентраций компонентов конденсированной фазы. Идентификация фаз, в полученных образцах проводилась с помощью РФА. Методом дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования и термодинамические свойства систем BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Установлено, что изученные системы характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, парообразование, термодинамические свойства, системы BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Исследование систем BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> являются актуальными для современной науке и технологии, поскольку широко используются в качестве материалов для изготовления высокотемпературных и абразивно стойких и термически устойчивых конструкционных керамических материалов.

Изучение процессов парообразования и термодинамических свойств систем BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при высоких температурах помогает понимать и оптимизировать процессы синтеза и температурные границы использования этих материалов. Полученные в ходе исследования данные о величинах активности и энергий Гиббса полезны для моделирования и прогнозирования различных технологических процессов, включая производство стекла и высокотемпературных керамических материалов.

В настоящей работе, методом твердофазового синтеза в интервале температур 1250-1500 °С при изотермической выдержке от 7 до 12 часов в воздушной атмосфере печи были синтезированы следующие образцы: 1) в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией BaO от 10 до 90 мол. %, шагом 10 мол. %, при температурах 1250 °С и изотермической выдержке 12 часов и 4, 7, 11 часов, и при температуре 1500 °С. 2) в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, мольном соотношении  $x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{SiO}_2)$ , равном 1.5, 1, 0.5, интервале концентраций BaO от 10 до 90 мол. %, и выдержке в течение 12 часов при температуре 1250 °С.

В качестве исходных реагентов использовали BaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> марок «чда». Для гомогенизации навеска с исходными реагентами перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут со скоростью 350 об/минуту и прессовались в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 тонны. Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях. Идентификация кристаллических фаз синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Данные РФА (см.табл.) свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [1] и фазовой диаграмме [2].

Исследование парообразования и термодинамических свойств синтезированных образцов выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Испарение образцов проводилось из вольфрамовой сдвоенной одностепенной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с

точностью  $\pm 10$  К. В одну из ячеек эффузионной камеры загружался изучаемый образец, а во вторую, сравнительную, попеременно оксид бария или кремния.

В масс-спектрах пара над системой  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ , начиная с температуры около 1800 К, были зафиксированы пики ионов  $\text{Ba}^+$  и  $\text{BaO}^+$ . Анализ зависимостей интенсивностей ионных токов от температуры и времени испарения, а также измеренные энергии появления ионов свидетельствуют о том, что пар над изученной системой при температуре 2100 К состоит из атомарного бария,  $\text{BaO}$  и кислорода. Алюминий содержащие ионы ( $\text{Al}^+$ ,  $\text{AlO}^+$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ ) появлялись в масс-спектрах пара при более высоких температурах. Величины активности  $\text{BaO}$  в конденсированной фазе для системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$  были определены экспериментально с использованием  $\text{BaO}$  в качестве стандарта. Все измерения были проведены при температуре 2100 К. При этой температуре изученная система в концентрационном интервале от 90 до 30 мол. %  $\text{BaO}$  согласно фазовой диаграмме находится в области расплава. Активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  прямым методом измерить не представлялось возможным поскольку при температуре, при которой в масс-спектре начинали появляться пики алюминий содержащих ионов, происходило достаточно быстрое изменение состава конденсированной фазы за счет избирательного испарения  $\text{BaO}$ . В связи с этим величины активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема. Полученные данные позволили вычислить значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре 2100 К. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

В масс-спектрах пара над образцами системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  фиксировались пики ионов  $\text{Ba}^+$ ,  $\text{BaO}^+$  и  $\text{SiO}^+$ , интенсивности которых зависели от концентрации оксидов бария и кремния в конденсированной фазе. Анализ масс-спектров пара и измеренные энергии появления ионов свидетельствуют о том, что пар над изученной системой состоит из атомарного бария,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SiO}$  и кислорода.

Для системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  величины активности  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в конденсированной фазе были определены методом дифференциальной масс-спектрометрии с попеременным использованием  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в качестве стандартов. При температуре 2073 К изученная область концентраций оксидов системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  отвечает расплаву. Это дало возможность вычислить величины активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по уравнению Гиббса-Дюгема. Полученные данные позволили определить значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре 2073 К.

На рис. 1 представлена зависимость значений энергий Гиббса  $\Delta G$  смешения в расплавах системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  от состава расплава при температуре 2073 К. Для полноты картины на рисунке добавлены величины  $\Delta G$  смешения, определенные для бинарных систем  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$  (настоящая работа) и  $\text{BaO-SiO}_2$  [3, 4].

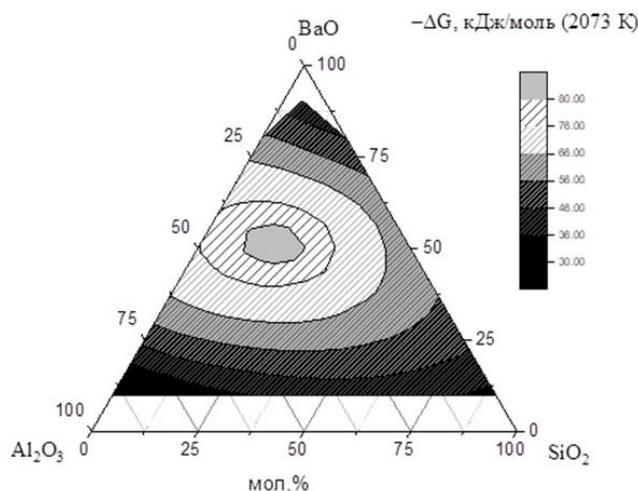


Рис. 1. Зависимость значений энергий Гиббса  $\Delta G$  смешения в расплавах системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  от состава расплава при температуре 2073 К

Из рис. 1 следует, что энергии Гиббса смешения в системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> отрицательны на всем диапазоне изученных составов. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Добавление SiO<sub>2</sub> к системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к увеличению избыточной энергии Гиббса. В системе BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> наиболее термически устойчивой является область, отвечающая концентрации BaO порядка 50 мол. %.

### Литература:

1. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system (review) // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60. N 1–2. P. 43–46.
2. Торопов N.A., Galakhov F.Ya. Phase diagrams of the system BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. Vol. 82. N 1. P. 69–70.
3. Тюрнина З.Г., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы BaO-SiO<sub>2</sub> // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 729-741.
4. Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. I. Система BaO-SiO<sub>2</sub> // ЖОХ. 2006.Т. 76. Вып. 10. С. 1588-1596.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН  
(№ 0081-2022-0005) субсидия Минобрнауки России*

УДК 54.057:544.016.5:666.3-121:666.3-492.2

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА

Белоусова О.Л.<sup>1</sup>, Парунова А.Н.<sup>1,2</sup>, Кузнецова В.А.<sup>1,2</sup>, Хамова Т.В.<sup>1</sup>, Уголков В.Л.<sup>1</sup>, Федоренко Н.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
olgabelousova80@gmail.com

**Аннотация.** Методами совместного осаждения гидроксидов и цитрат-нитратного синтеза получены ксерогели, порошки на основе диоксида циркония. Исследовано влияние способа синтеза на физико-химические свойства материалов. Показано, что применение цитрат-нитратного синтеза позволяет получать активные порошки с высокими значениями площади удельной поверхности.

**Ключевые слова:** совместное осаждение, цитрат-нитратный синтез, диоксид циркония.

Керамика из диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> является многофункциональным материалом, применяемым в различных областях металлургии, энергетики, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и химической промышленности, авиации, медицина и машиностроение [1-3].

Важную роль в процессе получения прочной керамики играет гранулометрический состав порошков-прекурсоров. Среди химических методов, позволяющих получать нанодисперсные порошки на основе ZrO<sub>2</sub>, наиболее простым и эффективным является совместное осаждение гидроксидов [4].

Еще одним методом, заслуживающим внимание, является цитрат-нитратный синтез, позволяющий получать хорошо закристаллизованные продукты, с достаточно развитой удельной поверхностью [5].

Целью данной работы являлся синтез порошков в системах ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (серия А) и ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO (серия В) методами совместного осаждения гидроксидов (соосаждения) и

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

цитратно-нитратного синтеза (ЦНС), получение керамики на их основе и изучение физико-химических свойств материалов.

Методика синтеза порошков на основе диоксида циркония с помощью совместного осаждения гидроксидов (А-С и В-С) подробно описана в [4].

Синтез цитрат-нитратным методом осуществляли по двум методикам.

В первом случае (А-ЦНС-I и В-ЦНС-I) растворы исходных компонентов с известной концентрацией смешивали в требуемом соотношении и в смесь добавляли лимонную кислоту.

Во втором случае (А-ЦНС-II и В-ЦНС-II) навески исходных компонентов, взятые в стереометрическом количестве, растворили в минимальном количестве дистиллированной воды и затем добавили лимонную кислоту.

Полученные растворы доводили до pH~7, выпаривали при 150°C и затем обжигали при температуре 650°C для А-ЦНС и при 750°C для В-ЦНС (1 ч).

Термическое поведение ксерогелей было изучено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что применение метода цитрат-нитратного позволяет на 20% уменьшить количество адсорбированной воды и снизить температуры кристаллизации твердых растворов ZrO<sub>2</sub> на 60°C.

Согласно результатам тепловой десорбции азота, сорбционные кривые соответствуют IV типу по классификации БДТ и свидетельствуют о мезопористой структуре образцов ксерогелей и порошков. Капиллярно-конденсационный гистерезис для изученных ксерогелей выражен отчетливо, соответствует типу H4 по классификации IUPAC и свидетельствует о наличии щелевидных пор.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры ксерогелей и порошков

Серия	Образец	Тип изотермы, петли гистерезиса и форма пор	Средний диаметр пор D±10%, нм	Объем пор V±10%, см <sup>3</sup> /г	Площадь удельной поверхности S <sub>уд.</sub> ±5%, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц d*±10%, нм
А	С	IV H4 щелевидные	2,79	0,182	117,70	5,98
	ЦНС-I-650		3,57	0,035	39,11	18,01
	ЦНС-II		3,58	0,050	54,38	12,95
В	С	щелевидные	3,88	0,060	39,70	17,74
	ЦНС-II		3,59	0,035	15,12	47,24

\*  $d = \frac{4}{S_{уд} \cdot \rho}$ , где S<sub>уд.</sub> – площадь удельной поверхности, м<sup>2</sup>/г; ρ – плотность, г/см<sup>3</sup>.

По данным рентгенофазового анализа все порошки, полученные методом ЦНС, представляют собой твердый раствор на основе t'-ZrO<sub>2</sub>, независимо от способа. При этом порошок А-ЦНС-I слабо закристаллизован по сравнению с остальными порошками.

Применение метода ЦНС для синтеза обеих выбранных систем способствует снижению температуры кристаллизации твердого раствора t'-ZrO<sub>2</sub> и значительно уменьшает количество адсорбированной и кристаллизационной воды в прекурсорах, что позволяет получать активные порошки с высокими значениями площади удельной поверхности [4].

### Литература:

1. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония. Под ред. Ю.И. Головина. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
2. Кораблева Е.А., Майзик М.А., Харитонов Д.В. Керамические материалы и изделия на основе ZrO<sub>2</sub> для различного применения в металлургической промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. №2–2. С. 651–654.
3. Буякова С.П., Хлусов И.А., Кульков С.Н. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани // Физ. мезомех. 2004. Т. 7. № 2. С. 127–130.

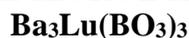
4. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V., Kalinina M.V., Shilova O.A. Relationship Among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48. Iss. 5. Pp. 6245-6249. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.165.

5. Морозов Н.А., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Масленникова Т.П. Влияние методов синтеза на фотокаталитические и сорбционные свойства полититанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов // *Журнал неорганической химии*. 2020. Том 65. № 8. С. 1019–1026.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.*

УДК 548.3

## ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТА



Бирюков Я.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
y.p.biryukov@gmail.com

**Аннотация.** В системе  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  на настоящий момент известно пять тройных соединений, каждое из которых является матрицей люминофоров для светодиодов белого свечения (wLED). В настоящей работе одна из матриц,  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ , была впервые исследована методом порошковой терморентгенографии в интервале температур 25–900 °С.

**Ключевые слова:** борат, редкоземельные элементы, термическое расширение, терморентгенография, кристаллическая структура.

В системе  $\text{BaO-Lu}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  на настоящий момент известно пять тройных соединений:  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$  и  $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ , последние два из которых были впервые получены и охарактеризованы авторами работы [1,2]. На основе  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$  получены настраиваемые красноизлучающие люминофоры [3,4]. Борат  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$  также обладает хорошими сцинтилляционными характеристиками для использования в детекторах рентгеновского и гамма-излучения. Немаловажной характеристикой таких материалов являются рассчитанные в широком интервале температур коэффициенты линейного и объемного термического расширения.

В настоящей работе борат  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$  был получен методом твердофазного синтеза, а также впервые был исследован методом порошковой терморентгенографии в широком интервале температур (25–900 °С) с целью обнаружения и описания возможных фазовых переходов, расчета коэффициентов линейного  $\alpha$  и объемного  $\alpha_V$  термического расширения, а также выявления его обусловленности особенностями кристаллического строения.

При комнатной температуре соединение расширяется слабо анизотропно, при повышении температуры – степень анизотропии значительно возрастает. Максимальное расширение наблюдается вдоль кристаллографической оси  $c$  ( $\alpha_c = 10.45 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 25 °С,  $36.34 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 900 °С), перпендикулярно которой располагаются борокислородные треугольники  $[\text{BO}_3]$ , минимальное – в плоскости нахождения треугольников [5]. Было выявлено, что в  $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$  треугольники  $[\text{B}_1\text{O}_3]$  и  $[\text{B}_3\text{O}_3]$  меняют свой наклон, становясь более параллельными по отношению к плоскости  $ab$ . За счет протекания данного процесса и собственно термического расширения длин связей  $\text{Ba-O}$ , большие барий-кислородные полиэдры могут претерпевать искажения – одновременно расширяться вдоль направления  $c$  и сжиматься в плоскости  $ab$ , что приводит к слабому затуханию термического расширения по параметрам  $a = b$ .

### Литература:

1. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., et al. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate  $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$  // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 229. P. 355–361.
2. Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., et al. The novel borate  $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$  with a new structure type: synthesis,

- disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 697–703.
3. Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., et al. Europium-activated phosphor  $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$ : influence of isomorphic substitution on photoluminescence properties // Ceramics International. 2021. V. 47. P. 8030–8034.
4. Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., et al. Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors  $Ba_6(Lu_{1-x}Eu_x)_5B_9O_{27}$  ( $x = 0.02-0.2$ ) // Ceramics International. 2022. V. 48. P. 15966–15974.
5. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С. Термическое расширение бората  $Ba_3Lu(BO_3)_3$  // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. С. 432–438.

*Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ № СП-408.2022.3.*

УДК 666.3/.7

### ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гынгазов С.А., Болтуева В.А., Васильев И.П., Гынгазов А.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*  
kostenkova@tpu.ru

**Аннотация.** Проведена калибровка мощности ускорителя по температуре плавления порошковых материалов при насыпной плотности во время обработки быстрыми электронами в режиме сканирования пучка в плоскости нагреваемого порошкового материала.

**Ключевые слова:** оксиды, температура плавления, быстрые электроны.

В настоящее время активно разрабатывается новое направление в керамическом материаловедении – синтез и спекание сложнооксидной керамики [1, 2]. Синтез сложнооксидной керамики традиционным методом представляет собой многоступенчатый процесс, характерной особенностью которого является высокая длительность, сложность в достижении монофазности керамического продукта. Этот метод является высокочувствительным как по стоимости, так и по времени. Существенно ускорить процесс и улучшить качество синтезируемых веществ возможно за счет применения перспективного метода синтеза – нагревом быстрыми электронами на воздухе [3-5]. В данной технологии необходимо обеспечивать и контролировать температуру, требуемую для протекания реакций синтеза сложнооксидной керамики. В этой связи крайне важно знать зависимость температуры плавления веществ от мощности ускорителя для обеспечения оптимальной температуры синтеза сложнооксидных и других соединений.

Цель настоящей работы заключалась в построении эмпирической зависимости температур плавления набора тестовых порошковых веществ, включая оксиды, от мощности электронного пучка в плоскости нагреваемого порошкового материала при облучении в режиме сканирования. Одновременно определяли влияние на температуру плавления таких важных параметров порошкового материала, как средний размер частиц и плотность упаковки порошков.

В качестве тестовых порошковых материалов использовали оксид висмута (III), фторид лития, фторид кальция, оксид железа (III), оксид кремния (IV) и оксид алюминия. В качестве источника быстрых электронов использовали ускоритель электронов ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск. Электронный пучок выводился в атмосферу воздуха через выпускное устройство, содержащее систему промежуточной откачки. Мощность пучка изменяли регулировкой тока. Порошковую массу размещали в объеме массивной медной кюветы. Толщину порошкового слоя выбирали исходя из условия полного поглощения электронного потока в объеме порошка. Скорость перемещения тигля в поле облучения была 1 см/с, размах колебания развёртки пучка - 5 см, энергия электронов - 2 МэВ.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Методика определения значения мощности пучка, достаточного для плавления конкретного порошкового материала, заключалась в определении экспериментальным путем величины тока, соответственно мощности электронного пучка, при котором наблюдается образование капель облучаемого материала, свидетельствующее о достижении температуры плавления.

Численные расчеты показали, что не учёт термодинамических характеристик порошковых веществ приводит к сильному искажению численных оценок параметров электронного пучка, обеспечивающих достижение температуры плавления испытуемого вещества. Эти результаты подтвердили необходимость экспериментов по плавлению тестовых порошковых объектов при облучении быстрыми электронами.

Экспериментально установлены значения тока пучка необходимые для нагрева тестового порошка до температуры плавления (таблица 1).

Таблица 1. Экспериментальные данные

Порошок	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{LiF}$
Ток пучка, мА	3	7	6	11	11	5
Температура плавления, °С	817	1565	1418	1710	2044	848

Полученная эмпирическая зависимость температуры плавления тестовых порошковых объектов от мощности электронного пучка представлена на рисунке 1.

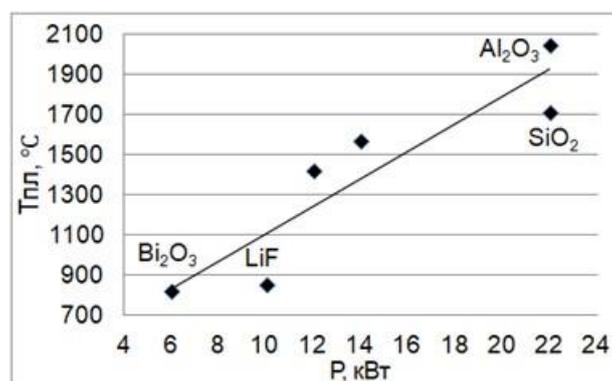


Рис. 1. Зависимость температуры плавления оксидов от мощности пучка электронов

Анализ совокупности экспериментальных данных и численных оценок показал, что введённая энергия можеткратно превышать необходимую для расплавления порошковых материалов. В процессе нагрева пучком, ещё до начала плавления ряд порошков спекаются и приобретают заметную теплопроводность, что приводит к существенному потоку тепла в тигель. Одновременно имеют место потери введённой пучком энергии на излучение с поверхности порошка и конвекцию в воздухе.

Проведена калибровка, по которой можно проводить оценку выбора тока пучка быстрых электронов для проведения синтеза сложноксидных и других сложных неоксидных материалов.

Заметным фактором, влияющим на потерю энергии, является плотность порошка и его размеры. Порошки одного и того же состава, но с разными насыпными плотностями, т.е. дисперсностями частиц, могут требовать разных токов для достижения температур плавления.

### Литература:

1. H. Xiang, Y. Xing, Fz. Dai, et al., High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward. Journal of Advanced Ceramics, 10 (3), 385 (2021). DOI <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0477-y>
2. R.Z. Zhang, M.J. Reece, Review of high entropy ceramics: Design, synthesis, structure and properties. J Mater Chem

A, 7, 22148 (2019) DOI: 10.1039/C9TA05698Jю

3. E. Lysenko, V. Vlasov, E. Nikolaev, A. Surzhikov, S. Ghyngazov, Technological Aspects of Lithium-Titanium Ferrite Synthesis by Electron-Beam Heating, *Materials*, 16 (2), 604 (2023). DOI <https://doi.org/10.3390/ma16020604>.

4. V.G. Kostishin, R.I. Shakirzyanov, A.G. Nalagin, et al., Electrical and Dielectric Properties of Yttrium–Iron Ferrite Garnet Polycrystals Grown by the Radiation–Thermal Sintering Technology, *Physics of the Solid State*, 63 (3), 435 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421030094.

5. V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna, A.V. Ermolaev, et al., Optical Ceramics Synthesis in the Field of a Powerful Radiation Flux, *Russian Physics Journal*, 64 (6), 1067 (2021) DOI 10.1007/s11182-021-02467-3.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-00014).*

УДК 661.874 + 544.023.2

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОКСИЛАТОВ НИКЕЛЯ В САМОГЕНЕРИРУЕМОЙ АТМОСФЕРЕ

Брянцева Ю.Д., Уфлянд И.Е

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

*bryanceva@sfnu.ru*

**Аннотация.** В работе представлены способы получения дикарбоксилатов на основе никеля, изучено их термическое поведение и исследованы свойства оксидных систем. Рассмотрены возможности использования данных систем для улучшения физико-химических свойств полимерных пленок.

**Ключевые слова:** оксидные системы, никель, оксиды, термолиз.

Соли ненасыщенных дикарбоновых кислот – обширный класс соединений, обладающих не только карбоксилатной, но и непредельной функцией. Такое сочетание свойств делает эти соединения типичными представителями металлосодержащих мономеров [1]. Все возрастающий в последнее время интерес к химии данных соединений определяется несколькими моментами: гибкостью их свойств, промышленным синтезом в больших объемах, что делает их коммерчески доступными, а также возможностью использования этих материалов в качестве прекурсоров при получении металлополимерных нанокомпозитов [2]. В соответствии с этим актуальными представляются исследования, связанные с изучением процесса термолиза данных соединений и исследование физико-химических свойств продуктов таких реакций. Целью нашей работы было исследование способов получения дикарбоксилатов на основе никеля, изучение их термического поведения и исследование свойств оксидных систем.

В качестве прекурсоров оксидных систем на основе никеля было выбрано несколько дикарбоксилатов – муконаты, итаконаты и фумараты никеля. Каждый из прекурсоров отличался строением и положением непредельной или непредельных связей. Для чистоты получения дикарбоксилатов была выбрана стратегия синтеза, направленная на использование источника никеля свежесажженного гидроксида никеля и избытка дикарбоновой кислоты при незначительном нагреве в водной среде, с последующей очисткой целевого продукта водой и органическими растворителями для удаления избытка реагентов. Полученные соли были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазного анализа и элементного анализа. Изучено их термическое поведение методами ДСК, ТГА и ДТА (рис.1). С целью получения продуктов их разложения соли подвергали термолизу в условиях самогенерируемой атмосферы в различных температурных режимах.

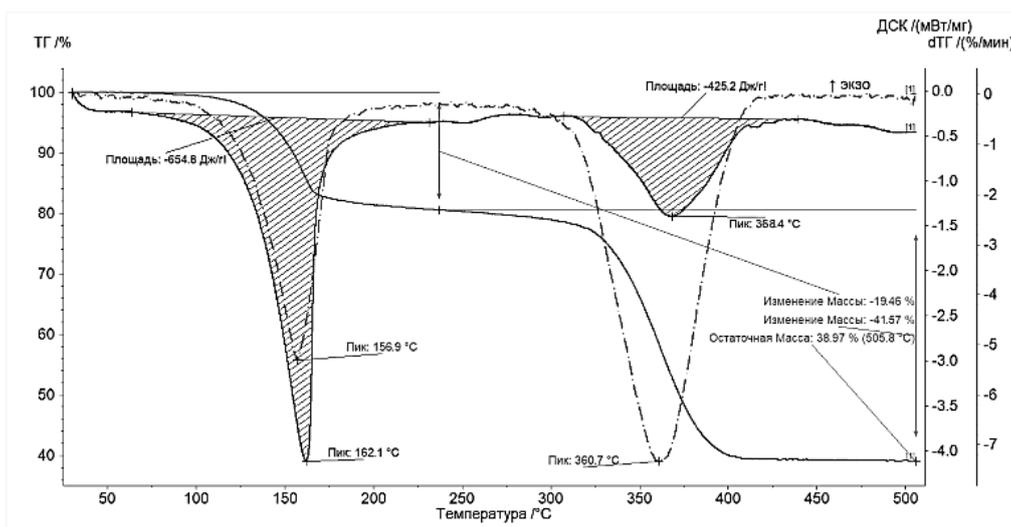


Рис. 1. Термическое поведение итаконата никеля.

В качестве примера на рисунке показаны кривые ДСК, ТГА и ДТА для нейтрального итаконата никеля. При проведении термолиза нами установлено, что процесс осуществляется в несколько стадий, а в качестве первоначального продукта реакции, независимо от температурного режима вначале образуется тонкодисперсный никель, который в дальнейшем в условиях недостатка кислорода преобразуется в оксиды, преимущественно в  $NiO$  ( $cF8/2$ ), карта PDF-00-048-1548 (рис 2).

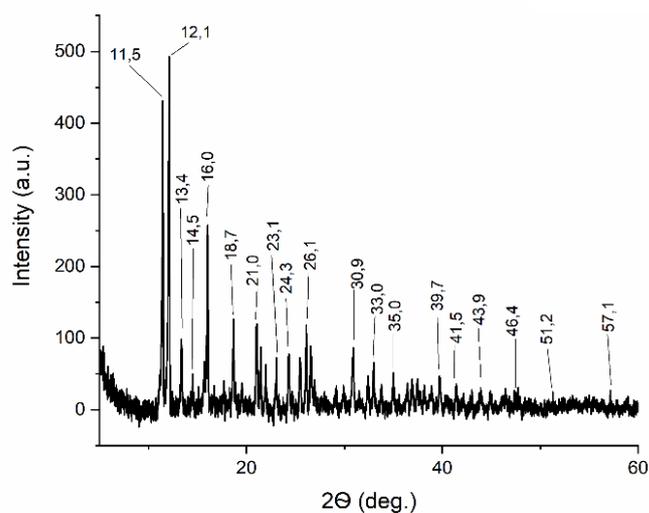


Рис. 2. Профиль рентгенограммы продукта термолиза итаконата никеля при 500 °C в самогенерируемой атмосфере.

В случае использования в качестве прекурсоров других солей никеля, картина состава продуктов термолиза принципиально не меняется.

Полученные в ходе термолиза оксиды никеля были использованы для наполнения полимерных пленок на основе полиакриламида с целью улучшения их физико-химических свойств. В эксперименте применялся полиакриламид со средней молекулярной массой, порядка 10000 Da. Установлено, что присутствие в такой пленки продуктов термолиза непредельных дикарбоксилатов никеля в концентрации от 0,1 до 1% от массы жидкого полимера (без введения модификаторов и пластификаторов) способствует сохранению целостности пленки в широком диапазоне влажности (препятствует пересыханию полимера), что дает возможность применения таких пленок в качестве биоразлагаемой и водорастворимой упаковки. Кроме этого, содержание продуктов термолиза соединений

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

никеля способствует поглощению атмосферной влаги, что в свою очередь приводит к изменению электрических свойств полимера, что отображено в таблице.

Таблица 1. Зависимость полного сопротивления пленки от влажности воздуха.

Относительная влажность воздуха, %	0	12	23,1	59,1	75,5	85,1	97,6	100
$\Omega$ , МОм	4,12	3,76	3,1	2,76	0,2	0,018	0,0015	0,0005

Кроме этого, определялась прочность пленки на излом при многократных перегибах методом двойных перегибов в соответствии с методикой, изложенной в ГОСТ ИСО 5626–97. Установлено, что введение в полимер продуктов термоллиза в количестве 0,5% от массы раствора полимера увеличивает это показатель по сравнению с чистым полиакриламидом на 48,3%.

### Литература:

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009. 400 с.
2. Пронин А.С., Семенов С.А., Дробот Д.В. и др. Синтез и термические превращения карбоксилатов никеля (II) с анионами ненасыщенных монокарбоновых кислот - прекурсоров металлосодержащих нанокмполитов // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 8. - С. 1061–1072.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00260)*

УДК 546.24

### ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, СИММЕТРИИ И ПОЛИТИПИИ СЛОЖНЫХ ТелЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Вайтиева Ю.А.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Омельченко Т.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>1</sup>, Аксенов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

aks.crys@gmail.com

**Аннотация.** Методом рентгеноструктурного анализа изучены кристаллические структуры новых теллуриит-гелогенидов редкоземельных элементов с общей формулой  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{M}_6\text{X}_{24}]$  (Ln = Ce, Nd, La, Eu, Gd; M = Cd, Mn, Co). Особенности симметрии и политипии проанализированы с использованием ОД-теории.

**Ключевые слова:** теллурииты, политипия, ОД-теория, симметрия, разупорядочение.

Для слоистых соединений, характеризующихся модулярным строением характерно образование разупорядоченных ОД-структур, с большим числом возможных политипов [1]. Среди сложных теллуриитов, такие структуры были отмечены ранее в соединениях  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$ ,  $[\text{Cu}_2\text{ZnTeO}_4][\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,  $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ , а также минерале макалпините  $\text{Cu}_3\text{TeO}_6$ . Для всех них были установлены группиды, которые описывают симметрию соответствующих ОД-семейств.

В структурах сложных теллуриит-галогенидов редкоземельных элементов (а также их селенитных аналогов) довольно часто встречаются тетрагональные или псевдотетрагональные слои состава  $[(\text{Ln}, \text{M}^I)_{12}(\text{TO}_3)_{12}]^{n+}$  ( $\text{M}^I = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), которые чередуются с галогенидными и/или металл-галогенидными слоями состава  $[\text{X}_8]$ ,  $[\text{M}^I\text{X}_{16+y}]$  и  $[\text{M}^{II}_6\text{X}_{24}]$  ( $\text{M}^{II} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$ ; X = Cl, Br) с образованием сложных последовательностей [2,3]. При этом, в структурах данных соединений всегда отмечалось присутствие разупорядочения слоев с формированием ОД-структур, которые наиболее отчетливо видны на картинах, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии [4].

Методом ХХХ синтеза нами были получены кристаллы новых соединений с химическими формулами  $[\text{Ce}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Gd}_6\text{Cl}_{24}]$  (1),  $[\text{Nd}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Mn}_6\text{Cl}_{24}]$  (2),  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Mn}_6\text{Br}_{24}]$  (3),  $[\text{Eu}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Co}_6\text{Cl}_{24}]$  (4) и  $[\text{Gd}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{Co}_6\text{Cl}_{24}]$  (5) [3]. Кристаллические структуры изучены методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристаллических дифрактометров Rigaku XtaLAB Synergy (HyPix detector) (соединение 1, 2), Bruker Apex II (CCD detector) (соединение 3) и Xcalibur S Oxford Diffraction (CCD detector) (соединений 4, 5). Параметры тетрагональных элементарных ячеек:  $a = 16.3263(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.0258(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3471.93(4) \text{ \AA}^3$  для **1**;  $a = 16.0692 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.6796 \text{ \AA}$ ,  $V = 3274.116 \text{ \AA}^3$  для **2**;  $a = 16.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.5077 \text{ \AA}$ ,  $V = 3650.775 \text{ \AA}^3$  для **3**;  $a = 15.8928(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4614(13) \text{ \AA}$ ,  $V = 3147.5(4) \text{ \AA}^3$  для **4**;  $a = 15.8323(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4729(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3126.46(3) \text{ \AA}^3$  для **5**. В соответствии с анализом систематических погасаний для всех соединений была выбрана тетрагональная пространственная группа  $P4/nbm$ . Дальнейшее уточнение кристаллических структур выполнено с использованием программы Jana2006 [5], а итоговые значения  $R$ -факторов уточнения составили:  $R_1 = 3.65$  [3194  $I > 3\sigma(I)$ ] для образца **1**;  $R_1 = 4.03$  [2314  $I > 3\sigma(I)$ ] для образца **2**;  $R_1 = 6.29$  [2625  $I > 3\sigma(I)$ ] для образца **3**;  $R_1 = 5.74$  [3432  $I > 3\sigma(I)$ ] для образца **4** и  $R_1 = 6.26$  [3411  $I > 3\sigma(I)$ ] для образца **5**.

Кристаллические структуры новых соединений в целом аналогичны ранее изученным теллуриатам и родственными селенитами с пр. гр.  $P4/nbm$ . Их основу составляют два типа тетрагональных блоков, которые чередуются вдоль параметра  $c$ . Первый блок (Рис. 1а) с общей формулой  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]$  образован реберно-связанными  $\text{Ln}\phi_n$ -полиэдрами ( $n = 8-12$ ) и  $\text{TeO}_3\text{E}$ -тетраэдрами (E – неподеленная электронная пара), а второй блок (Рис. 1б) с общей формулой  $[\text{M}_6\text{X}_{24}]$  представляет собой трехслойную плотнейшую упаковку, образованную галогенидными X-анионами, октаэдрические пустоты которой заполнены переходными  $\text{M}^{2+}$ -металлами.

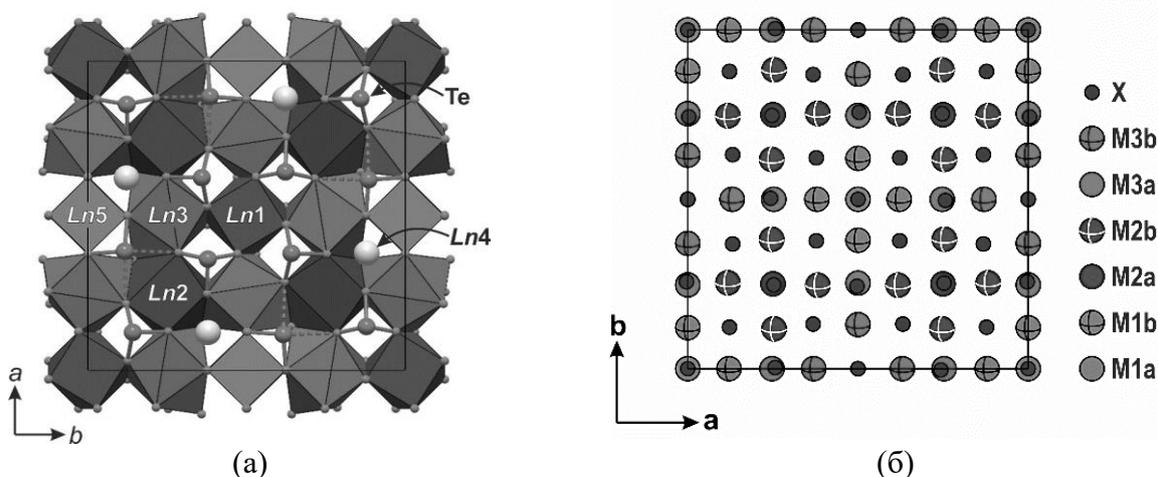


Рис. 1. Два типа блоков в кристаллических структурах тетрагональных теллуриит-галогенидах редкоземельных элементов: блок состава  $[\text{La}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}]$  (а) и блок состава  $[\text{M}_6\text{X}_{24}]$  (б).

Поскольку представители данного структурного семейства характеризуются сложным взаимоотношением между блоками, что выражается в структурном разупорядочении и политипии, для более глубокого понимания особенностей строения нами был выполнен тополого-симметричный анализ с использованием формализма OD-теории [3]. Кристаллические структуры всех представителей данного структурного семейства относятся к категории IV [1] и образованы двумя типами неполярных OD-слоев [3]:

- Слой  $L_{2n}$  типа с симметрией  $p4/mmm$  [или  $P(4/m)mm$ ], который образован блоками (слоями)  $[\text{M}_6\text{X}_{24}]$ ,  $[\text{M}_6\text{X}_{16}]$  или  $[\text{X}_8]$  (Рис. 2б).
- Слой  $L_{2n+1}$  типа с симметрией  $p4/nbm$  [ $P(4/n)bm$ ], образованный толстым блоком состава  $[(\text{Ln}, \text{M}^I)_{12}(\text{TO}_3)_{12}]^{n+}$  (Рис. 2а).

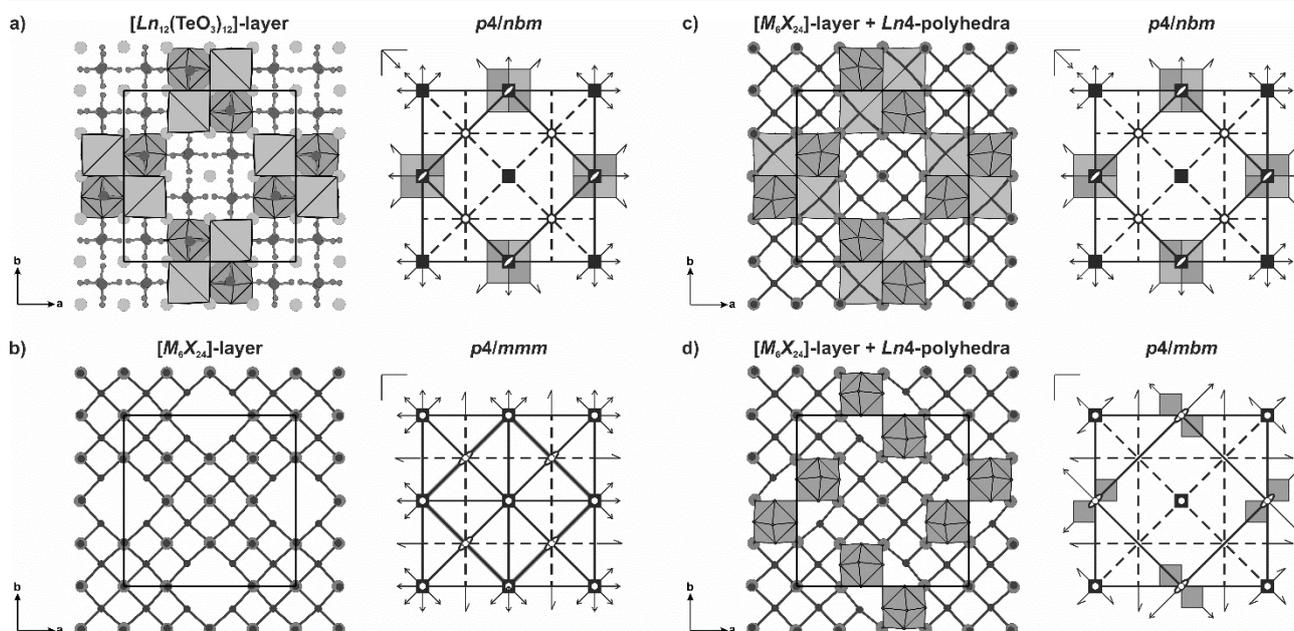


Рис. 2. Общий вид и симметрия OD-слоев  $L_{2n+1}$  (а) и  $L_{2n}$  (б) в структурах соединений с общими формулами  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{M}_6\text{X}_{24}]$  и  $[(\text{Ln}, \text{M}^{\text{I}})_{1-x}\text{Ln}_{11}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{M}^{\text{I}}_6\text{X}_{16+y}]$ . Симметричные особенности в кристаллических структурах MDO1-политипа (пр. гр.  $P4/nbm$ ) (в) и MDO2-политипа (пр. гр.  $I4/mcm$ ) (г).

Слои обоих типов ( $L_{2n}$  и  $L_{2n+1}$ ) имеют близкие трансляционные вектора **a** и **b** и чередуются вдоль направления **c**, а расстояние между двумя эквивалентными слоями  $c/2 \sim 6.6 \text{ \AA}$ . Упорядоченное или разупорядоченное чередование слоев двух типов образует все семейство политипных структур, которые зависят от операций симметрии, активных в слое  $L_{2n}$  типа: оси  $2$  и  $2_1$  параллельные трансляционным векторам **a** ( $[2 \ 1 \ 1]$  или  $[2_1 \ 1 \ 1]$ ) и/или **b** ( $[1 \ 2 \ 1]$  или  $[1 \ 2_1 \ 1]$ ).

Для описания симметрии семейства политипных структур используется соответствующий OD-группоид, который является расширением пространственных групп симметрии и служит аппаратом, для описания различного рода беспорядка и разупорядочения между модулями в кристаллических структурах [1]. Для семейства галогенид-теллуридов с общими формулами  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{X}_8]$ ,  $[\text{Ln}_{12}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{M}_6\text{X}_{24}]$  и  $[(\text{Ln}, \text{M}^{\text{I}})_{1-x}\text{Ln}_{11}(\text{TeO}_3)_{12}][\text{M}^{\text{I}}_6\text{X}_{16+y}]$  и родственным им селенитам симметрия всех возможных политипов может быть описана следующим OD-группоидом [3]:

$$P \left( \frac{4}{m} \right) mm \quad P \left( \frac{4}{n} \right) bm, \\ [r, s]$$

где первая строка отражает симметрию (группу слоя) полярных  $L_{2n}$  и  $L_{2n+1}$  слоев, а на второй строке показаны компоненты  $[r, s]$  сдвига соседних слоев друг относительно друга. В случае  $r=0$  и  $s=0$  для данного OD-семейства возможны следующие типы политипов:

- MDO1-политип получается, когда поворотные оси  $2_x$  и  $2_y$  активны в  $L_{2n}$ -слое (Рис. 2в). В результате формируется тетрагональная кристаллическая структура с параметрами элементарной ячейки  $a \sim 16.0 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 13.2 \text{ \AA}$  и пр. гр.  $P4/nbm$ . Кристаллические структуры соединений с общей формулой;
- MDO2-политип формируется, когда винтовые оси  $2_{1x}$  и  $2_{1y}$  активны в  $L_{2n}$ -слое:  $a \sim 16.0 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 25.5 \text{ \AA}$ ; пр. гр.  $I4/mcm$  (Рис. 2г).

MDO1- и MDO2-политипы являются наиболее распространенными среди соединений, в которых  $L_{2n}$ -слой представлен сложными металл-галогенидными  $[\text{M}^{\text{I}}\text{X}_{16+y}]$  и  $[\text{M}^{\text{II}}_6\text{X}_{24}]$  модулями. Ромбический MDO4-политип получается в случае, когда в  $L_{2n}$ -слое активны оси  $2_y$ , а кристаллическая структура характеризуется параметрами  $a \sim 15.7 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 15.7 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 17.9 \text{ \AA}$  и пр. гр.  $Pnan$ . Такой MDO4-политип характерен для селенитов  $[\text{Sm}_{11}(\text{SeO}_3)_{12}][\text{K}_7\text{Cl}_{16}]$  и  $[\text{Nd}_{11}(\text{SeO}_3)_{12}][\text{Cs}_7\text{Cl}_{16}]$  [3]. При этом, кристаллические структуры соединений, содержащих

галогенидный [X<sub>8</sub>] модуль, представлен MDO3-политипом, в котором в L<sub>2n</sub>-слое одновременно присутствуют оси 2<sub>1x</sub> и 2<sub>y</sub>, в результате чего формируется ромбическая (псевдо-тетрагональная) кристаллическая структура с параметрами  $a \sim 15.7 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 15.7 \text{ \AA}$   $c \sim 17.9 \text{ \AA}$  и пр. гр. Bbab (нестандартная установка пр. гр. Ccca).

### Литература:

1. Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М. и др. Модулярность, политипия, топология и сложность кристаллических структур неорганических соединений (Обзор) // Журнал структурной химии. (в печати).
2. Charkin D.O., Volkov S.N., Dolgikh V.A., Aksenov S.M. Potassium rare-earth tellurite chlorides: A new branch from the old root // Solid State Sciences. 2022. V. 129. P. 106895.
3. Charkin D.O., Omelchenko T.A., Vaitieva Yu.A. et al. Symmetry analysis of the complex polytypism of layered rare-earth tellurites and related selenites: The case of introducing transition metals // Symmetry. 2022. V. 14. № 10. P. 2087.
4. Berdonosov P.S., Akselrud L., Prots Y. et al. Cs<sub>7</sub>Nd<sub>11</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>16</sub>: First noncentrosymmetric structure among alkaline-metal lanthanide selenite halides // Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 3611–3619.
5. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // Zeitschrift für Kristallographie. 2014. V. 229. P. 345–352.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-77-10065).*

УДК 544.013

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ln-M-Me-O (Ln = Dy, Ho; M=Sr, Ba; Me = Co, Fe)

Волкова Н.Е., Бастрон И.А., Захаров М.Д., Колесникова С.А.

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия  
nadezhda.volkova@urfu.ru*

**Аннотация.** Фазовые равновесия в системах  $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO}$ ,  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x\text{--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  изучены при 900 и 1100 °С на воздухе. Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства образующихся индивидуальных фаз, исследованы в широком диапазоне температур.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, твердые растворы, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия, общая электропроводность.

В системах Ln–Me–M–O (Ln – редкоземельный элемент; M – Ca, Sr, Ba; M – 3d-элемент) образуется ряд фаз, устойчивых в широком интервале температур и парциального давления кислорода, обладающих высокой смешанной электронно-ионной проводимостью и перспективных для применения в качестве электродов топливных элементов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы и концентрации легирующей добавки на, кристаллическую структуру и свойства сложных оксидов в системах Ln – Me – M – O (Ln = Dy, Ho; M=Sr, Ba; Me = Co, Fe).

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), SrCO<sub>3</sub> (ос.ч.), BaCO<sub>3</sub> (ос.ч.), предварительно прокаленные для удаления адсорбированной влаги и газов, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (ч.д.а.) и металлический кобальт, полученный восстановлением из Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ч.д.а.) при 400–600 °С в потоке водорода. Заключительный отжиг был проведен при температуре 900–1100 °С на воздухе, в течение 120 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры в зависимости от поставленных задач.

Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета “Fpeak” (ИЕНИМ, УрФУ). Уточнение структурных параметров

анализируемых сложных оксидов проведено методом Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Кислородная нестехиометрия сложнооксидных соединений была изучена методами окислительно-восстановительного титрования, полного восстановления в токе водорода и высокотемпературной термогравиметрии.

### Система $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO}$

По результатам РФА установлено, что в образцах, номинальный состав которых  $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , образуется единственный сложный оксид состава  $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ , который кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр.гр. P4/mmm) с утроенным параметром с, относительно параметра идеального кубического перовскита.

Так как, для исследования были выбрана система с лантаноидом маленького радиуса, то можно предположить и возможность образования твердых растворов, замещенных по В-подрешетке. Из рентгеновских данных установлено, что твердые растворы  $\text{BaFe}_{1-z}\text{Dy}_z\text{O}_{3-\delta}$  образуются при  $z=0.1, 0.15$  и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке (пр.гр. Pm3m). Кроме того, в исследуемой системе было установлено образование двух индивидуальных оксидов:  $\text{DyBaFeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{9-\epsilon}$ , которые кристаллизуются в орторомбической элементарной ячейке (пр. гр. Pnma). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных рассчитаны структурные параметры.

Наименьшее изменение содержания кислорода проявляется для упорядоченного тройного перовскита  $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$ , что связано с преимущественным расположением вакансий кислорода в слоях, содержащих РЗЭ. Содержание кислорода в образце  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{7.59}$  практически не зависит от температуры.

### Система $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$

В системе  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуется единственный ряд твердых растворов  $\text{Sr}_{1-r}\text{Ho}_r\text{FeO}_{3-\delta}$  в интервале составов  $0.1 \leq r \leq 0.2$ . Кристаллическая структура однофазных образцов была описана в рамках кубической ячейки (пр. гр. Pm3m). Увеличение содержания гольмия в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что связано с размерными факторами.

Кислородная нестехиометрия и степень обмена кислородом с газовой фазой возрастает с уменьшением содержания гольмия в  $\text{Sr}_{1-r}\text{Ho}_r\text{FeO}_{3-\delta}$ . Такое поведение связано с большей энергией связи Ho-O по сравнению с Sr-O

### Система $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x\text{--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$

Из данных РФА установлено, что в системе  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x\text{--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуется единственный тип твердых растворов  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , область гомогенности которого существенно зависит от температуры синтеза. При отжиге образцов  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ ) при 900 °С образуется непрерывный ряд твердых растворов с перовскитоподобной орторомбической структурой (пр. гр. Pbnm). Увеличение температуры отжига образцов до 1100°С приводит к сужению области гомогенности твердых растворов до  $0.3 \leq y \leq 1.0$ .

С увеличением содержания кобальта в твердом растворе  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  параметры и объем элементарной ячейки уменьшаются, что связано с меньшим радиусом ионов кобальта по сравнению с ионами железа. Полученная зависимость является практически линейной и подчиняется правилу Vegarda.

Основываясь на данных высокотемпературной термогравиметрии, можно сделать вывод, что содержание кислорода в  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.2$  и  $0.5$ ) близко к стехиометрическому и слабо зависит от температуры и концентрации допанта.

Электротранспортные свойства однофазных образцов были изучены 4-х контактным методом на воздухе в зависимости от температуры.

Общая электропроводность образцов  $\text{Sr}_{1-r}\text{Ho}_r\text{FeO}_{3-\delta}$  увеличивается в диапазоне температур 25–400 °С, что связано с ростом подвижности носителей заряда (дырок, локализованных на атоме железа  $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet$ ). Максимальное значение электропроводности составляет ~ 176 См/см при температуре 400 °С. При дальнейшем повышении температуры проводимость всех образцов уменьшается, что связано с выходом кислорода в газовую фазу, и, следовательно, с ростом концентрации вакансий кислорода, что приводит к уменьшению

содержания основных носителей заряда.

Увеличение концентрации гольмия в  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ho}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  практически не влияет на значения электропроводности во всем исследованном интервале температур.

Общая электропроводность  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  возрастает с увеличением температуры, что указывает на полупроводниковый характер проводимости. Данное поведение связано с ростом подвижности носителей заряда – электронных дырок, локализованных на атомах 3d-металла. Вблизи 500 °С происходит резкое увеличение общей электропроводности, это связано со смещением равновесия в реакции диспропорционирования ионов 3d-металлов в сторону образования дополнительного количества носителей

Для исследуемых образцов рассчитаны КТР в широком температурном интервале из дилатометрических данных.

Предложены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем  $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO}$ ,  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--SrO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--CoO}_x\text{--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 900 и 1100°С на воздухе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение No. 075-03-2021-051/5)*

УДК 54.052

### НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕКЛАССИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Восканян Л.А., Сюккалова Е.А., Садецкая А.В., Главинская В.О., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.<sup>1</sup>, Осмоловская О.М.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
o\_osmolowska@mail.ru

**Аннотация.** На основании данных химического и расчетного эксперимента обсуждается управление процессом ориентированного присоединения в суспензиях наночастиц гидроксиапатита за счет варьирования процедур синтеза, состава реакционной среды и температуры гидротермальной обработки.

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, наночастицы, ориентированное присоединение

Гидроксиапатит является основным компонентом костной ткани человека, материалы на его основе биосовместимы и широко применяются в стоматологии и косметологии, входят в состав скаффолдов для восстановления костной ткани, а также активно изучаются для ряда других применений, например, в качестве «зеленых» сорбентов. Все перечисленные свойства объединяет то, что они зависят от размеров частиц и соотношения осей.

Формирование наночастиц по неклассическому механизму ориентированного присоединения позволяет в широких пределах регулировать их размер и форму. Он основан на получении исходных структурных блоков методом осаждения и инициировании их срастания с образованием более крупных частиц путем последующей гидротермальной обработки. В последние несколько лет количество работ в этой области резко возросло, однако, процессы формирования наночастиц гидроксиапатита остаются до сих пор неизученными.

В данной работе исходные структурные блоки и конечные наночастицы охарактеризованы комплексом методов: РФА и РСА, моделирование размеров и формы кристаллитов, ПЭМ, БЭТ, а также ИК-спектроскопии. Выраженность взаимодействия различных структурных блоков друг с другом, а также влияние состава реакционной среды на процесс ориентационного присоединения были изучены квантово-химически с использованием разработанного нами расчетного подхода. Получено 10 различных

вариантов исходных структурных блоков и более 30 вариантов конечных наночастиц, содержащих различное количество исходных блоков.

Показано, что путем изменения процедуры синтеза исходных структурных блоков (порядок введения реагентов, температура, длительность) могут быть получены частицы с близкими размерами, но разными параметрами кристаллической решетки, что позволяет регулировать механизм и выраженность срастания. Продемонстрировано, что регулирование формы наночастиц достигается иницированием срастания либо по оси  $a$ , либо по оси  $c$ , а также использованием ионов-регуляторов, находящихся в реакционной среде и экранирующих взаимодействия между гранями исходных блоков. Изменение размера наночастиц может быть достигнуто либо использованием исходных блоков различных размеров, либо увеличением температуры гидротермальной обработки.

*Работа выполнена с использованием РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности».*

УДК544.77.023.55 + 544.77.022 + 549.623.78 + 546.82

### ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ И НИКЕЛЯ

Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
gatina.en@iscras.ru

**Аннотация.** Комбинацией методов – золь-гель, соосаждение и твердофазного синтеза получены соединений составов  $MgTiO_3$  и  $Mg_{1.9}/Ni_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4$ . Установлена возможность синтеза гидросиликатов магния и никеля пластинчатой и трубчатой морфологии при добавлении титаната магния и Ti-содержащего форстерита в гидротермальный флюид. Показано вхождение титана в состав формирующихся гидросиликатов.

**Ключевые слова:** титанат магния, форстерит, твердофазный синтез, гидросиликат магния, гидросиликат никеля, гидротермальный синтез, нанотрубки.

Гидросиликатные нанотрубки со структурой хризотила являются полифункциональными объектами за счет возможности введения некоторых катионов и анионов в их структуру для возможного практического применения, в том числе в качестве сорбентов и фотокатализаторов [1-3].

Целью работы являлось получение титандопированных соединений форстерита  $MgTiO_3$  и энстатита  $Mg_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4$ ,  $Ni_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4$ , получение из них гидросиликатов магния и никеля с фотокаталитическим титаном в гидротермальных условиях.

Титанат магния был получен методом твердофазного синтеза из смеси  $MgCO_3$  («ч.д.а») и  $TiO_2$  (анатаз «Aldrich»). Стехиометрическое количество компонентов перемешивали в планетарной мельнице и прессовали в таблетки, которые подвергали ступенчатому обжигу при температурах  $850 \rightarrow 1100 \rightarrow 1250$  °С.

В качестве исходных компонентов для получения силикатов состава  $Mg_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4$  и  $Ni_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4$  использовали кристаллогидрат ацетата магния/никеля и аэросил ( $SiO_2$ ). Титан вводился в реакцию в виде водного раствора  $TiCl_4$ . Полученный гель выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего высушивали в атмосфере воздуха при 120°С до образования ксерогеля, который измельчали и термообработывали при 700°С  $\rightarrow$  1200°С в течение 10 ч. Степень образования титанатов и силикатов контролировали методом РФА.

Для гидротермального формирования гидросиликатов (температура обработки – 350 и

400 °С, давление в автоклаве 70 МПа, концентрация NaOH – 0.23 М и 0.38 М) был проведен синтез образцов в системах  $MgTiO_3/Mg_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4/Ni_{1.9}Ti_{0.1}SiO_4-SiO_2-H_2O$ . Компоненты были взяты в расчете на стехиометрию хризотилоподобной структуры  $Mg/Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ .

По результатам физико-химического анализа образцов с добавлением  $MgTiO_3$  установлена кристаллизация преимущественно гидросиликатных нанотрубок, следы частиц непрореагировавшего титаната магния и слоистых нанолистов со структурой монтмориллонита. Результаты микронзондового анализа, подтвердили вхождение ионов титана в структуру полученных наночастиц.

### Литература:

1. Bloise A., Barrese E., Apollaro C. Hydrothermal alteration of Ti-doped forsterite to chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen. 2009. V. 185/3 P. 972-304.
2. Golubeva O.Yu., Maslennikova T.P., Ulyanova N.Yu., Dyakina M.P. Sorption of Lead(II) Ions and Water Vapors by Synthetic Hydro- and Aluminosilicates with Layered, Framework, and Nanotube Morphology // Glass Physics and Chemistry. 2014. 40(2). P. 250-255.
3. Масленникова Т. П., Гагина Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез  $(Mg,Ti)_3Si_2O_5(OH)_4$  трубчатой морфологии из Ti-допированного форстерита // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. ПР., с. S63-S67.

*Работа выполнена в рамках госзадания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).*

УДК 544.2: 544.164: 535.37: 666.189.24

### ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЛАНТАНА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Саратовский А.С., Антропова Т.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
girsovama@yandex.ru

**Аннотация.** Проведен анализ ИК спектров пропускания, спектров оптической плотности, и люминесценции композиционных материалов на основе нанопористых высококремнеземных стекол, активированных серебром в присутствии/без лантана в зависимости от температуры тепловой обработки.

**Ключевые слова:** композиционные материалы, нанопористые высококремнеземные стекла, люминесценция, лантан, серебро.

Стекла, пленки и композиционные материалы, активированные серебром и лантаном, обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне (от УФ до ближней ИК области) и уникальными спектральными, фотокаталитическими свойствами, благодаря чему могут найти применение в фотокатализе, в сенсорных приложениях, в нанофотонике [1–3].

В работе исследованы спектральные и люминесцентные свойства композиционных материалов (КМ) на основе нанопористых высококремнеземных стекол (ПС-8В-НТ-120), активированных серебром в присутствии/без лантана в зависимости от температуры тепловой обработки КМ. Образцы ПС-8В-НТ-120 синтезированы путем сквозного химического травления двухфазного щелочноборосиликатного стекла (ДФС) 8В-НТ в водных растворах минеральных кислот с последующей сушкой при 120 °С. Базовое ДФС 8В-НТ было синтезировано в заводских условиях по технологии варки оптических стекол при температуре ~1550 °С. Образцы ПС-8В-НТ-120 (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na<sub>2</sub>O, 3.14 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 96.45 SiO<sub>2</sub> были получены по методике [4]. Образцы ПС-8В-НТ-120 были пропитаны в водно-солевых растворах AgNO<sub>3</sub> с добавлением или без La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (массовое соотношение нитратов в

растворе Ag/La составляло 1:1 и 10:1, далее КМ обозначены как **100Ag**, **100Ag/10La**, **100Ag/100La**) с последующей тепловой обработкой КМ в воздушной атмосфере по специально разработанным температурно-временным режимам при температуре  $T_{т.о.}$  от 120 до 800 °С в соответствии с [5]. Известно, что термолит нитрата лантана при 780–800 °С приводит к формированию  $La_2O_3$ , а при температуре выше 300 °С происходит разложение нитрата серебра до Ag. При приготовлении растворов для синтеза КМ использовали нитрат серебра  $AgNO_3$  (хч, 99.9 %), 6-водный нитрат лантана  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (хч, 99.0 %). По данным химического анализа КМ содержат, мас. %: (0.14–0.20)  $Na_2O$ , (0.01–0.05)  $K_2O$ , (0.60–0.79)  $Ag_2O$ . Содержание серебра и щелочных металлов определяли методом пламенной фотометрии на спектрометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение для  $Na_2O$  составляло 0.2–1.1 %, для  $K_2O$  – 0.1–0.5 %, для  $Ag_2O$  – 0.1–0.8 %. Выполнены комплексные исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии (спектрофотометр ФСМ-2211), оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000) и люминесцентной спектроскопии (спектрофлуорметр RF 6000, SHIMADZU Corp.; источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт). Проведен анализ ИК спектров пропускания (область частот 11000–4000  $cm^{-1}$ ), спектров оптической плотности (в спектральном диапазоне 270–900 нм) и спектров люминесценции (в спектральном диапазоне 200–900 нм) КМ **100Ag**, **100Ag/10La**, **100Ag/100La** в зависимости от состава КМ и температуры тепловой обработки КМ (120–800 °С). Элементный состав КМ **100Ag**, **100Ag/10La**, **100Ag/100La** ( $T_{т.о.} = 800$  °С) изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 35–47 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10  $mm^2$  и разрешающей способностью 138 eV (для  $MnK_{\alpha}$ )). Исследования КМ указанными методами проводили на образцах толщиной  $1.50 \pm 0.15$  мм при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков КМ **100Ag**, **100Ag/10La**, **100Ag/100La** (тепловая обработка при 800 °С) проводился при применении дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония). Для интерпретации дифракционных рефлексов использовалась электронная база данных ICDD PDF-2 (2022).

Методом оптической спектроскопии подтверждено, что тепловая обработка КМ при 800 °С приводит к формированию  $La_2O_3$ , а также наночастиц серебра, для которых характерно проявление эффекта поверхностного плазмонного резонанса. Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии показали, что химический состав и режим тепловой обработки КМ влияют на положение фундаментальных полос поглощения и их интенсивность, а также на появление либо исчезновение дополнительных полос. У КМ **100Ag**, **100Ag/10La**, **100Ag/100La** ( $T_{т.о.} = 800$  °С) наблюдается значительное уменьшение пропускания во всем диапазоне частот, а интенсивность полос резко снижается, что указывает на формирование кристаллических фаз, в том числе  $La_2O_3$ . Методом РФА подтверждено наличие микрокристаллических фаз в образцах: КМ **100Ag** - Ag (№ 01-080-4432) и  $Ag_2O$  (№ 00-043-0997), КМ **100Ag/10La** – Ag (№ 01-071-4613), у **100Ag/100La** – Ag (№ 01-071-4613) и  $La_2O_3$  (№ 00-040-1279). Методом ЭДС установлено, что содержание лантана в КМ **100Ag/10La** и КМ **100Ag/100La** было ниже уровня чувствительности прибора с концентрационными «всплесками» в пределах 0.25–0.58 мас.%. Серебро распределено неравномерно в образцах КМ **100Ag** и КМ **100Ag/100La**, а в КМ **100Ag/10La** – достаточно равномерно (за исключением поверхностного слоя ~ 100 мкм). Для ПС-8В-НТ-120 характерна широкополосная люминесценция, связанная с кремниевыми дефектными центрами. У всех образцов КМ обнаружена люминесценция, обусловленная присутствием молекулярных кластеров серебра и  $Ag^+$  ионов, а у КМ **100Ag/10La** и **100Ag/100La** выявлена люминесценция, возникающая из-за кислородных вакансий в  $La_2O_3$ .

### Литература:

1. Jbeli R., Boukhachem A., Jemaa I.B., Mahdhi N., Saadallah F., Elhouichet H., Alleg S., Amlouk M., Ezzaoui H. An enhancement of photoluminescence property of Ag doped  $La_2O_3$  thin films at room temperature // Spectrochimica Acta

- Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. Vol. 184. N 5. P. 71–81. DOI: 10.1016/j.saa.2017.04.072.
2. Subhan M.A., Fahim A.M.M., Saha P.C., Rahman M.M., Begum K., Azad A.K. Structural study, photoluminescence and photocatalytic properties of  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{ZnO}$ ,  $\text{AgO} \cdot \text{NiO} \cdot \text{ZnO}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgO} \cdot \text{ZnO}$  nanocomposites // Nano-Structures & Nano-Objects. 2017. Vol. 10. P. 30–41. DOI: 10.1016/j.nanoso.2017.03.001.
3. Sidorov A.I., Yurina U.V., Rakhmanova G.R., Shinkarenko M.N., Podsvirov O.A., Fedorov Y.K., Nashchekin A.V. Electron-beam modification of optical properties of phosphate glasses with high concentration of silver // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. Vol. 499. P. 278–282. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.053.
4. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N., Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. V. 401. P. 139–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.033>.
5. Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. Infrared Spectroscopy Study of Composite Materials Based on Nanoporous High-Silica Glasses Activated with Silver and Lanthanum Ions // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47. Suppl. 1. P. S36–S40. DOI: 10.1134/S1087659621070051.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № АААА-А19-119022290087-1 и № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)). Авторы выражают благодарность А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследования КМ методом ЭДС. Исследование КМ методом РФА выполнено при использовании оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).*

УДК 544.463+546.742+546.822+546.26

### МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ДИСПЕРСНО–УПРОЧНЕННЫХ ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Дудина Д.В.<sup>1,2,3</sup>, Ухина А.В.<sup>1</sup>, Видюк Т.М.<sup>1</sup>, Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>,  
Восмериков С.В.<sup>1</sup>, Ковалева С.А.<sup>4</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

**Аннотация.** Механохимический синтез композитов Ni/TiC осуществляли для смеси Ni-Ti-C с содержанием никеля 50 и 70 мас.% в шаровой планетарной мельнице. Материал, консолидированный методом электроискрового спекания механокомпозитов Ni/TiC, имел относительную плотность 98-99%.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, электроискровое спекание, никель, карбид титана.

В последние годы в аэрокосмической отрасли возрастает интерес к жаростойким материалам, устойчивым к высокотемпературной ползучести. Традиционный путь увеличения стойкости к высокотемпературной ползучести — дисперсное упрочнение материалов термодинамически устойчивыми керамическими частицами (оксидами, карбидами, боридами). Однако когезионная прочность материалов с керамическими добавками ограничена низкой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз металлами и неравномерностью их распределения в металлических матрицах.

Решение этой проблемы возможно, если проводить синтез керамических фаз непосредственно в металлической матрице. В этом случае для механохимического синтеза становятся перспективными высокоэнергетические системы, в которых можно провести механически стимулированные реакции при разбавлении системы металлом.

В этой работе была изучена возможность проведения механически стимулированной реакции синтеза карбида титана в никеле (в смесях с различным содержанием никеля).

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Целью работы было изучение эволюции фазового состава и структуры в ходе механически стимулированной реакции в системе Ni–Ti–C, а также фазового состава, структуры и свойств материала, полученного при консолидации механокомпозита методом электроискрового спекания.

В работе использованы тройные смеси порошков Ti–C–Ni, с содержанием никеля в смеси 50 и 70 мас. %.

Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона (скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин). Длительность механической активации (МА) составляла от 40 с до 20 мин.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Empyrean Panalytical (CuK $\alpha$ -излучение).

Электроискровое спекание (ЭИС) механокомпозитов Ni/TiC осуществляли на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND Inc.). Температура спекания составляла 1000 °С, время выдержки при данной температуре 3 мин.

Морфологию синтезированных порошковых сплавов и микроструктуру спеченного сплава исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO MA 15, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments X-max 80 мм<sup>2</sup>.

Анализируя возможные взаимодействия в реакционной смеси Ti–C–Ni, можно отметить, что высокая энтальпия образования карбида титана,  $\Delta H_{298K}^0(\text{TiC}) = -209$  кДж/моль, будет способствовать локальному разогреву с возможным расплавлением никеля.

Представленные на рис. 1 дифрактограммы механохимически синтезированных продуктов в системе Ni–Ti–C с 50 мас. % Ni отражают структурные изменения в зависимости от времени механической активации. Образование карбида титана в системе с 50 мас. % Ni начинается при 2 мин МА и практически полностью заканчивается при 4 мин МА.

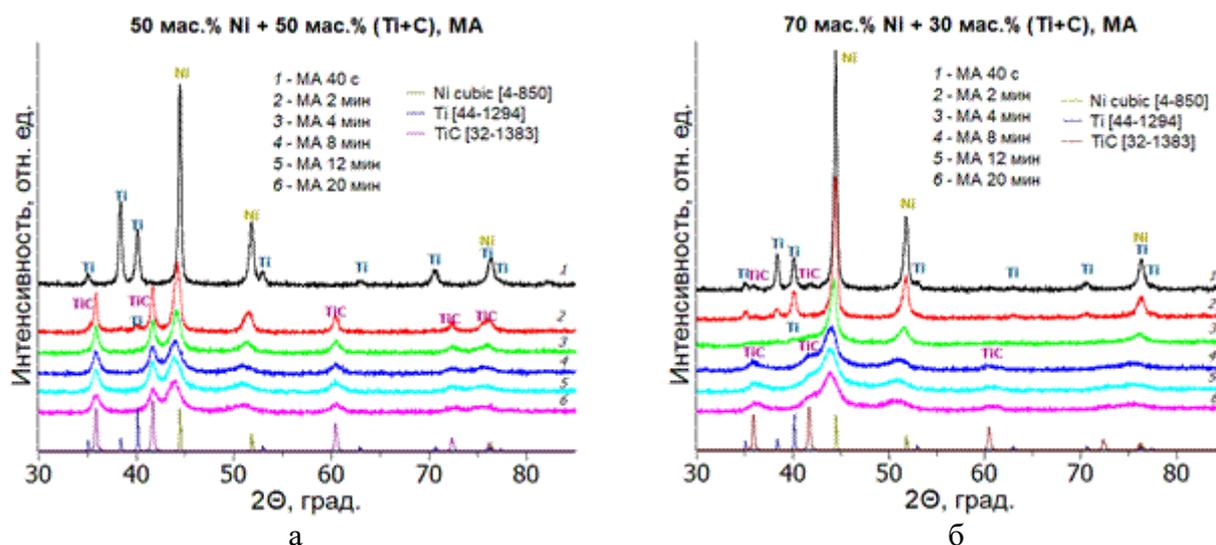


Рис. 1. Дифрактограммы системы Ni–Ti–C с 50 мас. % Ni (а) и 70 мас. % Ni (б) после МА в течение: 40 с (1), 2 (2), 4 (3), 8 (4), 12 (5) и 20 мин (6)

Дифракционные отражения никеля существенно уширяются в ходе активации, размеры кристаллитов составляют 10 нм при 4 мин и уменьшаются до 6 нм при 20 мин МА, уровень микронапряжений растет от 0.8 при 4 мин до 1.1 при 20 мин МА. Размеры кристаллитов образующегося карбида титана составляют 15 нм при 4 мин и увеличиваются до 23 нм при 20 мин МА, уровень микронапряжений составляет ~1.9 при 20 мин МА.

При увеличении количества никеля до 70% образование карбида фиксируется после 8 мин МА (рис 1б). Малоинтенсивные рефлексы фазы TiC при 40 с МА могут быть связаны с концентрационной неоднородностью активированной смеси. Титан становится

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

рентгеноаморфным после 4 мин МА. Можно предположить, что образование карбида титана связано с растворением титана и углерода в никеле с последующей его кристаллизацией из твердого раствора. Так, размеры кристаллитов фазы на основе никеля составляют ~5–4 нм при МА в течение 8–20 мин. Размеры кристаллитов образующегося карбида титана составляют 5–6 нм при 8–20 мин МА.

По данным СЭМ порошков композита 50 мас.% Ni–50 мас.% (Ti+C) после 8 мин МА частицы порошка имеют идентичный состав с определяемым количеством никеля 36–41%. Размер их частиц достигает 1–5 мкм, однако в силу высокой пластичности никеля порошки образуют агломераты до 15–25 мкм. Снижение содержания никеля в составе связано с намолем железа до 12 мас.% при МА. Увеличение количества никеля в смеси до 70 % приводит к снижению намола железа до 2.3 %, что связано с более высокой дисперсностью механокомпозита и меньшим содержанием карбида титана в нем. Согласно данным СЭМ, порошки композита 70 мас.% Ni–30(Ti+C) имеют размер 2–5 мкм.

При ЭИС полученного после 8 мин МА композита Ni/TiC с 50 мас.% никеля образуется матричная структура, состоящая из дисперсно–упрочненных карбидом титана (темные точки) зерен никеля или твердого раствора на основе никеля (зерна темно-серого цвета), связанных твердым раствором железа в никеле (рис. 2а). Спеченный композиционный материал имеет разноразмерную структуру с размером дисперсно–упрочненных зерен никеля 5–15 мкм.

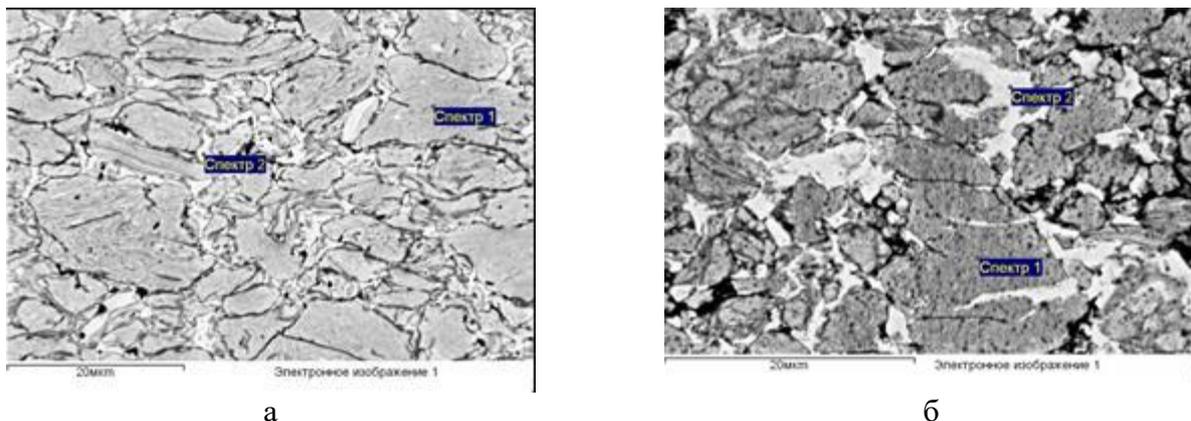


Рис. 2. СЭМ изображения и данные ЭДС материалов, спеченных при 1000 °С из порошков механокомпозитов после 8 мин МА: а – 50 мас.% Ni–50 мас.% (Ti+C), б – 70 мас.% Ni–30 мас.% (Ti+C)

50% Ni	Спектр 1		Спектр 2		70% Ni	Спектр 1		Спектр 2	
Элемент	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %	Элемент	Вес. %	Ат. %	Вес. %	Ат. %
C K	15.50	44.33	4.12	17.03	C K	12.99	40.38	4.79	19.53
Ti K	44.51	31.92	4.99	5.17	Ti K	29.11	22.70	4.55	4.66
Cr K	0.72	0.47	0.41	0.39	Ni K	2.60	1.74	3.45	3.03
Fe K	10.03	6.17	21.27	18.90	Fe K	55.30	35.18	87.21	72.79
Ni K	29.24	17.11	69.21	58.50					

При спекании механокомпозитов, полученных в смесях с более высоким содержанием Ni, формируются зерна со слоистой структурой, содержащей тонкие прослойки с высокодисперсным карбидом титана. Форма зерен указывает на их более высокие пластические свойства по сравнению с композитом с 50 мас.% Ni. И в этом случае слоистые зерна композита связаны твердым раствором на основе никеля.

Таким образом, установлено, что в смесях Ti–C–Ni, содержащих никель от 50 и 70 мас.%, полностью образование карбида титана регистрируется до 8 мин обработки в планетарной мельнице АГО-2. При содержании никеля 70% механохимическое формирование композита Ni/TiC происходит через растворение в никеле компонент смеси с последующей их кристаллизацией. Такой механизм приводит к образованию высокодисперсных частиц карбида титана с размером кристаллитов 5–6 нм.

При последующем спекании механокомпозитов с 50 и 70 мас.% Ni методом электроискрового спекания формируются материалы с матричной структурой на основе никеля с относительной плотностью 98–99%, однако в первом случае зерна имеют дисперсно-упрочненную структуру, во втором – слоистую структуру с более высокими пластическими свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № №Т23КИТГ-001) и Минобрнауки России (Рег. № 121032500062-4).*

УДК 544.344.015.3+544.344.015.032.1+549.641.1

### ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДАХ ФЕРРИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ (LSF) И ЕГО КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩЕЙ МОДИФИКАЦИИ (LSCF)

Гуськов Р.Д., Попов М.П., Ковалев И.В., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*  
rostislav.guskov@yandex.ru

**Аннотация.** Данная работа посвящена изучению реакций выделения кислорода из перовскитоподобных оксидов  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  с использованием оригинальных методов релаксации парциального давления кислорода (РПДК) и квазиравновесного выделения кислорода (КРВК).

**Ключевые слова:** оксиды, перовскиты, выделение кислорода, кинетика, термодинамика.

Оксиды со смешанной ионной-электронной проводимостью (СКЭП) обладают особенностью существования в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, а широкий диапазон нестехиометрии позволяет рассматривать данные соединения в виде непрерывного ряда  $\delta$ -гомологов. Такие изменения стехиометрии сопровождаются значительным изменением их физико-химических свойств, в том числе кинетических параметров кислородного обмена.

Перспективы этих материалов определяются широкими возможностями их использования в качестве мембранных материалов, датчиков кислорода, при каталитической конверсии метана в синтез-газ и электродов для твердооксидных топливных элементов [1-2]. Однако широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость МЕС в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в оксидах этого типа [3]. В настоящее время в литературе имеется большой разброс экспериментальных данных, что, вероятно, связано с отсутствием правильного подхода к получению и анализу кинетических и термодинамических данных, необходимых для формирования представлений о механизме реакции. По современным представлениям, зависимость скорости кислородного обмена в СКЭП-оксидах от равновесного давления кислорода может быть объяснена с позиций гомологического подхода.

Таким образом, данная работа посвящена изучению термодинамических, кинетических и равновесных характеристик реакций кислородного обмена. Новые методы, такие как квазиравновесное выделение кислорода (КРВК) и релаксация парциального

давления кислорода (РПДК), а также новая теоретическая модель, разработанная ранее, были использованы для изучения влияния нестехиометрии кислорода на транспорт кислорода через плотные образцы цилиндрической формы заданных составов [4] и получения термодинамических характеристик из нестехиометрических зависимостей от парциального давления кислорода [5]. В качестве объектов исследования и сравнения их кинетических и термодинамических характеристик были выбраны ферриты лантана-стронция  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF) и  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF).

### Литература:

1. Wang H. et al. Partial oxidation of methane to syngas in a perovskite hollow fiber membrane reactor //Catalysis Communications. – 2006. – V. 7. – №. 11. – P. 907-912.
2. Tan X. et al. Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes //Journal of Membrane Science. – 2010. – V. 352. – №. 1-2. – P. 189-196.
3. Wang J. et al. Ta-Doped  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  as a promising bifunctional oxygen electrode for reversible solid oxide fuel cells: a focused study on stability //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – V. 5. – №. 19. – P. 8989-9002.
4. Chizhik S. A. et al. The Brønsted–Evans–Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  with the gas phase //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – V. 23. – №. 2. – P. 1072-1081.
5. Starkov I. et al. Oxygen release technique as a method for the determination of “ $\delta$ -p O 2-T” diagrams for MIEC oxides //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – №. 12. – P. 5527-5535.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10200).*

УДК 666.3/.7

### СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПУЧКЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Суржиков А.П.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
ghyngazov@tpu.ru*

**Аннотация.** На воздухе при обработке нанопорошка 80% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -20%  $\text{ZrO}_2$  мощным (25 кВт/см<sup>2</sup> и более) пучком быстрых электронов (энергия 2.5 МэВ) проведен за несколько секунд синтез электрокорунда циркония.

**Ключевые слова:** электрокорунд циркония, быстрые электроны, синтез.

Синтез высокотемпературных композитных оксидных материалов характеризуется высокими температурами, и длительностями обжига. В этой связи актуальными становятся вопросы разработки новых высокоэффективных, характеризующихся малым временем температурной обработки, методов синтеза. Одним из перспективных направлений в этой области является радиационно-термическая обработка в мощном пучке быстрых электронов [1]. Данное положение подтверждено многочисленными работами по синтезу различных сложно-оксидных соединений в пучке электронов [2-5]. Одной из особенностей данных работ было использование температур радиационного нагрева не превышающих характерные значения температуры спекания керамик тех же составов. Несмотря на существенное ускорение синтеза, общее время все равно оставалось длительным, что в свою очередь существенно отражалось на стоимости работ.

Цель настоящей работы заключалась в проведении синтеза электрокорунда циркония путем обработки мощным пучком быстрых электронов исходного нанопорошка. Показано, что синтез высокотемпературной композитной керамики может быть эффективно осуществлен за короткие времена при нагреве быстрыми электронами до температуры плавления одного из компонентов смеси.

В качестве сырья использовали композитный нанопорошок состава  $80\%Al_2O_3-20\%ZrO_2$ . Данный порошковый материал был получен методом плазмохимии. В качестве источника быстрых электронов использовали ускоритель электронов ЭЛВ-6 производства ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск. Электронный пучок с энергией 2.5 МэВ выводился в атмосферу воздуха через выпускное устройство, содержащее систему промежуточной откачки. Мощность пучка изменяли регулировкой тока. В плоскости облучения мощность достигала величины  $25\text{ кВт/см}^2$  и более. Порошковую массу размещали в объеме массивной медной кюветы. Толщину порошкового слоя выбирали исходя из условия полного поглощения электронного потока в объеме порошка. Было рассмотрено два варианта состояния порошковой массы. Первый – порошок насыпали в кювету, т.е. исходное состояние характеризовалось насыпной плотностью. Второй – порошок предварительно прессовали в специальной пресс-форме в виде пластин размером  $20\times 80\times 3\text{ мм}^3$ . При этом в обоих случаях массовая толщина порошковой пробы была равной  $0.9\text{ г/см}^2$ . Это значение было выбрано исходя из условия полного поглощения электронного пучка по мере проникновения в объем облучаемого порошкового материала. Кювету с порошком с помощью специального механизма перемещали в плоскости падения электронного пучка со скоростью  $1\text{ см/с}$ .

Исходный материал нанопорошок состава  $80\%Al_2O_3-20\%ZrO_2$  согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) содержит  $19.3\%$  тетрагонального диоксида циркония и  $80.7\%$  моноклинного оксида алюминия.

**Облучение порошкового материала при насыпной плотности.** Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) синтезированный продукт имеет вид, близкий к сфере (рисунок 1). Капельный вид свидетельствует о том, что имел место расплав хотя бы одного из компонентов порошковой смеси во время нагрева обработкой быстрыми электронами.

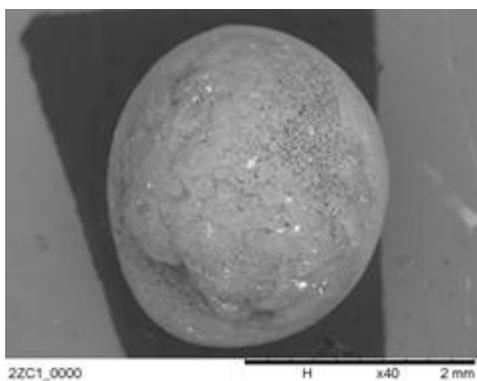


Рис. 1. СЭМ изображение каплевидного продукта синтеза. Общий вид

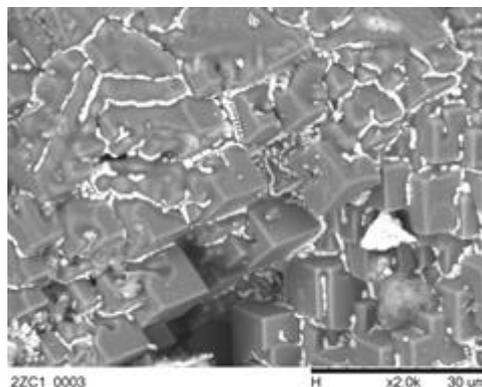


Рис. 2. СЭМ изображение каплевидного продукта синтеза при большом увеличении

Детальное изображение поверхности объекта, представленного на рисунке 1, иллюстрирует СЭМ изображение на рисунке 2, который показывает, что микроструктура спеченного материала представляет преимущественно набор кристаллов кубической формы, очевидно корунда, по границам которых равномерно расположены включения диоксида циркония. РФА показал, что после облучения фазовый состав облученного материала изменился. При этом содержание тетрагональной фазы диоксида циркония осталось на том же уровне ( $21\%$ ), оксид алюминия полностью перешел в корундовую фазу ( $78.7\%$ ). Одновременно обнаружены новые пики, которые предположительно принадлежат  $Zr_5Al_3O$  ( $0.4\%$ )

**Облучение прессовок порошкового материала.** В результате электронной обработки прессованные порошковые образцы разделились на блоки размером в несколько  $\text{мм}^2$  (рисунок 3). Установлено, что в этом случае образования, подобные представленному на

рисунке 1 виду, имеют место на микроуровне. При этом образование макрокапель не наблюдается (рисунок 4).

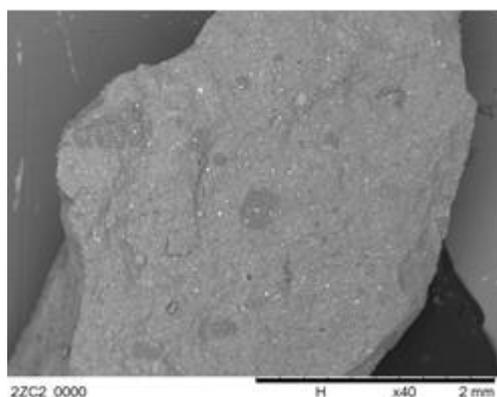


Рис. 3. СЭМ фрагмента прессованного порошка после обработки быстрыми электронами.  
Общий вид

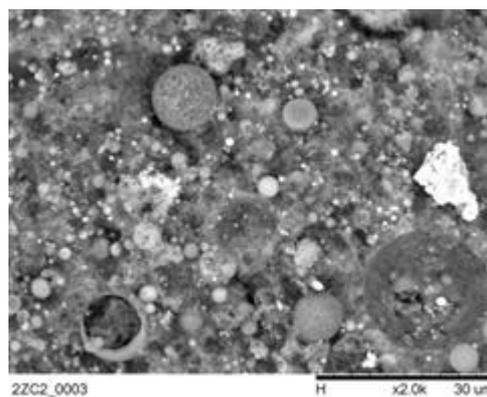


Рис. 4. СЭМ изображение объекта, представленного на рисунке 3, при большом увеличении

РФА показал, что одновременно с появлением микровключений сферической формы произошло заметное изменение фазового состава. При этом содержание тетрагональной фазы диоксида циркония осталось на том же уровне (21%), оксид алюминия представлен новыми фазами: корунд (16 %); Карра (16%); Дельта (42%); кубическая (1.6%).

Проведен синтез циркониевого корунда в пучке быстрых электронов. Синтез проведен за короткие времена (единицы секунд). При этом установлено, что образование микроstructures в объеме облученного порошка сильно зависит от его состояния до облучения. Если порошок наполняет кювету в состоянии насыпной плотности, происходит образование крупных каплевидных образований, которые состоят из набора нанокристаллов оксида алюминия кубической формы, между которыми имеются включения из диоксида циркония. Эти включения равномерно распределены между нанокристаллами. Фазовый состав по сравнению с исходным состоянием при этом изменяется только в части оксида алюминия. Из состояния моноклинной фазы оксид алюминия практически полностью переходит в фазу корунда.

Если исходный нанопорошок размещают в кювету в прессованном виде при тех же условиях облучения образование макрокапель не наблюдается. Имеет место нарушение целостности прессовок с образованием крупноблочной структуры. Внутри порошковых блоков имеет место образование микровключений сферической формы, которые, по всей видимости, являются продуктом синтеза циркониевого корунда. Об этом свидетельствуют данные РФА, показывающие, что в облученном материале исходная моноклинная фаза оксида алюминия не наблюдается. При этом фиксируются фазы: корунд (16 %); Каппа (16%); Дельта (42%) и кубическая (1.6%).

Таким образом, облучение мощным пучком быстрых электронов позволяет за короткое время провести синтез циркониевого корунда, микроstructureй которого и количеством синтезированного продукта можно управлять, изменяя режимы облучения и заданием определенной плотности исходного порошкового материала.

### Литература:

1. Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A., Ermolaev A.V., Musakhanov D.A., Golkovskii M.G. Optical Ceramics Synthesis in the Field of a Powerful Radiation Flux // Russian Physics Journal – 2021. – V. 64(6), pp. 1067–1073. DOI 10.1007/s11182-021-02467-3.
2. Surzhikov A.P., Nikolaev E.V., Lysenko E.N., Nikolaeva S.A., Karabekova D.Z., Ghyngazov A.S. Formation of Microstructure of Lithium-Titanium Ferrite during its Synthesis in a 2.4 MeV Electron Beam // Russian Physics Journal – 2020. – V. 63(5), pp. 894–897. DOI 10.1007/s11182-020-02114-3.

3. Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Technological scheme for lithium-substituted ferrite production under complex high-energy impact // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2020. – V. 474, pp. 49–56. DOI 10.1016/j.nimb.2020.04.026.
4. Lysenko E.N., Vlasov V.A., Surzhikov A.P. Investigation of kinetics of lithium ferrite formation under electron beam treatment // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2020. – V. 466. pp. 31–36. DOI 10.1016/j.nimb.2020.01.010.
5. Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Malyshev A.V., Ghyngazov S.A., Aimukhanov A.K. Phase transformations in ferrites during radiation-thermal sintering // Eurasian Physical Technical Journal – 2020. – V. 17(1), pp. 26–34. DOI 10.31489/2020NO1/26-34.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00014).*

УДК 666.76:537.63

### СПЕКАНИЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Клишин А.П.<sup>1</sup>, Гынгазов С.А.<sup>2</sup>, Верещагин В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный педагогический университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
ghyngazov@tpu.ru, vver@tpu.ru, klishin@tspu.edu.ru

**Аннотация.** Представлены результаты исследования свойств алюмооксидной керамики, полученной при спекании в постоянном магнитном поле компактированных порошков нанодисперсного и микродисперсного оксида алюминия. Внешнее магнитное поле применено для активации процесса спекания керамических материалов на основе  $Al_2O_3$  с целью понижения высоких температур спекания и улучшения качества керамик.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, спекание, постоянное магнитное поле, нанопорошки

Применение электрического и магнитного полей для активации твердофазных процессов спекания керамики способствует улучшению кристаллической структуры и физико-механических свойств оксидных материалов [1-3]. Одна из проблем в технологии производства пористой алюмооксидной керамики связана с низкой воспроизводимостью ее механических и электрофизических параметров, следовательно, исследования, направленные на изучение возможных путей активационного спекания в магнитном поле с целью повышения прочности, стабильности фазового состава и структурных свойств пористой керамики представляют практический интерес.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния постоянного магнитного поля при спекании на свойства и микроструктуру компактов из мелкодисперсного и нанодисперсного порошков алюмооксидной керамики.

В качестве объектов исследований использовались порошки технической керамики ВК-95 и порошки  $Al_2O_3$ , синтезированные разложением жидкофазных прекурсоров в плазме высокочастотного разряда (методом плазмохимии) со стабилизирующей добавкой  $Y_2O_3$  (5 мол. %). Исходные частицы плазмохимического оксида (рис.1) имели средний размер 535,3 нм и характеризовались сферической и обломочной формой [4]. Частицы микродисперсного порошка ВК-95 имели размер мелких зерен порошка 0,1–1,5 мкм и размер крупных зерен 2–3 мкм (рис.2), и представлены изометрическими и призматическими зёрнами корунда, которые имеют выраженные анизотропные формы. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ на анализаторе TriStar 3000, составляла для нанопорошка – 56,8 м<sup>2</sup>/г, микродисперсного – 8,2 м<sup>2</sup>/г.

Образцы порошковых компактов весом  $m=1,8$  г  $Al_2O_3(Y_2O_3)$  и  $m=1,4$  г (ВК-95) в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 10 мм были получены методом осевого холодного прессования при давлении 100 МПа. Образцы  $Al_2O_3(Y_2O_3)$  и ВК-95 размещали в керамические чашки из оксида алюминия и спекали при атмосферных условиях в

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

экспериментальной установке в симметричном постоянном магнитном поле по методике, изложенной в [5, 6].

Для воздействия на материал использовалось аксиально-симметричное постоянное магнитное поле  $B=0,02-1$  Тл с заданной осью симметрии  $C_3$ . Установка содержит электрическую печь ( $T_{\max} \leq 1500$  °С) сопротивления на постоянном токе и магнитную систему в виде тороидальной катушки со специальной симметризованной обмоткой. Величина напряженности магнитного поля в области размещения образцов изменялась в диапазоне  $H=4,01 \cdot 10^{10}-7,87 \cdot 10^{10}$  А/м с симметрией  $F_p=C_3$ . Образцы нагревались в печи со скоростью 1,5–5 °С/мин до температуры 1400 С, выдерживались при этой температуре 1,5 ч и затем охлаждались при отключенном питании печи.

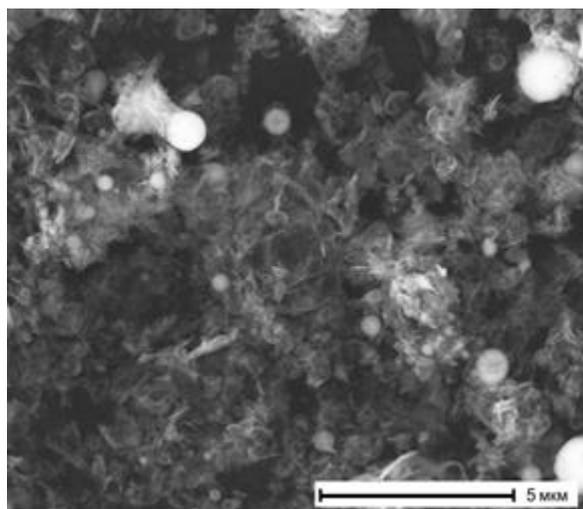


Рис. 1. Морфология частиц нанодисперсного порошка  $Al_2O_3(Y_2O_3)$ ,  $S_{уд}=56,8$  м<sup>2</sup>/г

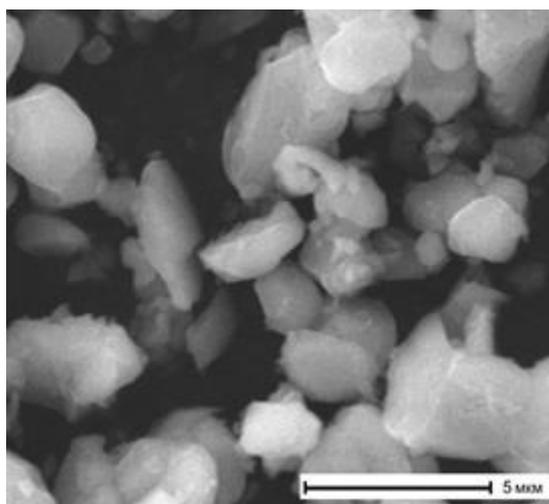


Рис. 2. Морфология частиц микродисперсного порошка ВК-95,  $S_{уд}=8,2$  м<sup>2</sup>/г

Для изучения процессов спекания керамики в постоянном магнитном поле и оценки влияния размерного фактора частиц проводились экспериментальные исследования физико-механических параметров. Установлено, что при спекании в постоянном магнитном поле: увеличивается плотность образцов  $Al_2O_3(Y_2O_3)$  в среднем на 18 %, прочность на 28 %, и для ВК-95 в среднем на 15 % и 57 % соответственно. Результат может быть объяснен тем, немагнитные кристаллиты могут быть покрыты наночастицами оксида железа, калия, никеля, хрома и др. или их ионами, которые были обнаружены в составе примесей (табл.1), а также содержат в своем составе кислородные вакансии. При размещении во внешнем магнитном поле однодоменных кристаллитов с одноосной или трехосной магнитокристаллической анизотропией последние испытывают крутящий момент, который вращает эти частицы, совмещая их оси легкого намагничивания вдоль направления приложенного магнитного поля, что позволяет создавать условия объемных статической и динамической деформаций кристаллической решетки.

Таблица 1. Содержание примесей в исходных порошках оксида алюминия.

Вид порошка	Содержание примесей к массе оксида алюминия, вес.%						
	Fe	K	Ni	Cr	Zn	Cu	Ga
$Al_2O_3(Y_2O_3)$	1,62	0,21	0,28	0,83	0,12	0,05	0,37
BK-95	Si	Mg	Ca	Cr	Na	Fe	–
	1,59	0,84	0,14	0,16	0,07	0,01	–

На изображении поверхности, полученном с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3а), видно, что в образце  $Al_2O_3(Y_2O_3)$  присутствуют микротрещины

< 200 мкм (межзеренные границы), поры, частицы с размерами более 1 мкм, неоднородные кристаллические агломераты с различной плотностью, наличие которых указывает на неравномерный характер строения и распределения микроструктур. Поверхность образца, спеченного с наложением постоянного магнитного поля (рис. 3б), имеет более однородное строение, присутствует меньше микротрещин, частицы (<1 мкм) более равномерно распределены по поверхности. Морфология поверхности образцов при спекании в магнитном поле (рис. 3б) становится более однородной, что отражается на распределении форм, размеров частиц и их агломератов.

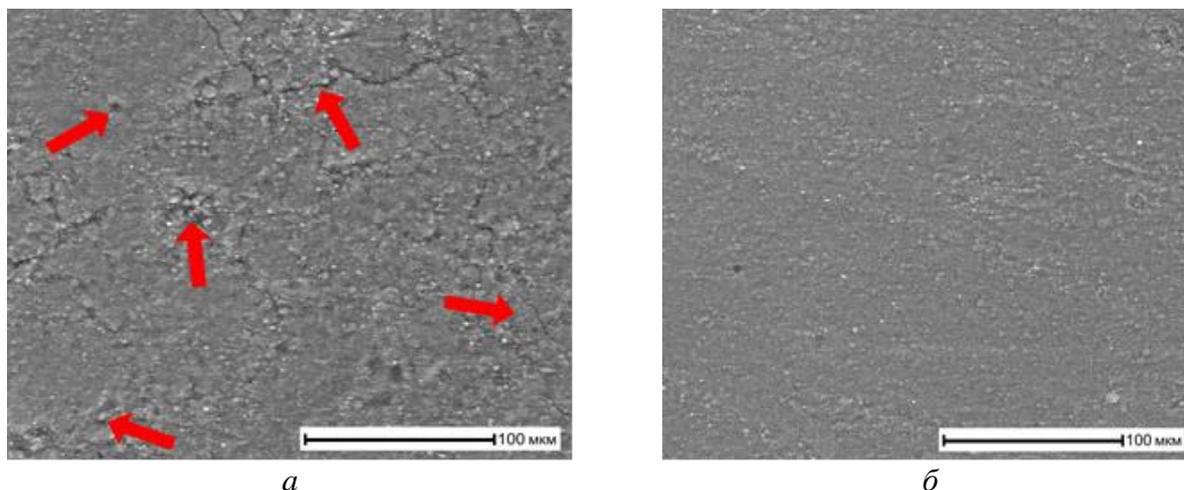


Рис.3. СЭМ изображения образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)$  после спекания при  $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ .  
*a* – без наложения магнитного поля, *б* – с наложением магнитного поля ( $B = 1$  Тл).

Исследовано влияние симметричного постоянного магнитного поля на спекание компактированных образцов из наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стабилизированного  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (5 мол. %) и дисперсного порошков ВК-95, при  $T = 1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{mag}} = 8\text{--}12$  ч.

Сравнения керамических образцов оксида алюминия, полученных спеканием в постоянном магнитном поле показали, что компакты, спеченные из более крупных микродисперсных порошков, обладают более сложной, неоднородной структурой и имеют более высокие прочностные характеристики, чем компакты, спеченные из нанопорошков. Возможной причиной наблюдаемых различий является разная степень влияния постоянного магнитного поля, а также склонность наночастиц к агломерации и наличию большого количества сорбированных газов.

### Литература:

1. Li X., Zhu B., Wang T. Effect of electromagnetic field on slag corrosion resistance of low carbon MgO–C refractories // *Ceram. Int.* – 2012. – V.38. – No. 3. – pp.2105-2109.
2. Li S., Wu C., Sassa K., Asai S. The control of crystal orientation in ceramics by imposition of a high magnetic field // *Materials Science and Engineering: A.* – 2006. – V.422. – No. 1–2, – pp.227-231.
3. Gonzalez-Julian J., Guillon O. Effect of Electric Field/Current on Liquid Phase Sintering// *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – V.98. – Is. 7 – P.2018-2027.
4. Иванов Ю.Ф., Дедов Н.В. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных порошков // *Физика и химия обработки материалов.* – 1995. – № 1, – С.177-183.
5. Клишин А.П., Руднев С.В, Гынгазов С.А., Верещагин В.И. Формирование структурно-фазовых состояний в алюмооксидной керамике ВК-95 при спекании в постоянном магнитном поле // *Известия высших учебных заведений. Физика,* – 2019. – Т.62. – № 2. – С.175-177.
6. Klishin A.P., Ghyngazov S.A., Rudnev S. V., Zakutaev A. N., Golovanova O.A. Fabrication of zirconia ceramics by sintering in a magnetic field // *Ceram. Int.* – 2021. V. 47. No. 5. – С. 6955-6964.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00014).*

УДК 544.016

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА φ-Vi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>

Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
ershov.d.s@yandex.ru

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования новых керамических материалов φ-Vi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, полученных методом пиролиза с использованием маннита C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> в качестве топлива-восстановителя.

**Ключевые слова:** висмутаты, маннит-нитратный синтез, фотокатализ, метод пиролиза.

В последнее время фокус внимания с поиска новых твердых электролитов на основе соединений висмута постепенно смещается на другие функциональные области применения данных материалов, в том числе использование в качестве фотокатализаторов.

Наиболее интересными для создания таких материалов являются фазы, синтез которых осуществляется непосредственно из исходных компонентов и не требует термообработки вблизи плавления. Такой фазой является низкотемпературная - φ-Vi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>. Ранее была изучена только структура данного сложного оксида, [1] его электропроводность и термическое поведение [2]. В нашей предыдущей работе он был успешно синтезирован с применением твердофазного метода и пиролиза цитратно-нитратных композиций [3].

В рамках данного исследования изучено влияние метода синтеза φ-Vi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>: твердофазный, цитратно-нитратный и с использованием в качестве органического топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> [4, 5] на формирование и фотокаталитическую активность.

Для твердофазного метода в качестве исходных реактивов использовали Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «ос.ч.», Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «ч.д.а.» и PbO марки «ос.ч.». При синтезе цитратно-нитратным методом использовались предварительно приготовленные водные растворы нитратов висмута Vi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O марки «о.с.ч.», железа Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O, и свинца Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> марки «ч.д.а.» и лимонная кислота. Для стабилизации раствора нитрата висмута добавлялась разбавленная азотная кислота.

Для синтеза методом пиролиза с использованием маннита нитраты металлов и манит (ч.д.а) брались в сухом виде (квалификации ч.д.а). При необходимости стабилизации растворов варьированием pH использовалась азотная кислота марки ос.ч.

Содержание топлива для методов пиролиза соответствовало полному восстановлению азота без участия кислорода воздуха.

Результаты рентгенофазового анализа образцов фазы φ-Vi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, полученных тремя методами синтеза, представлены на рисунке 1.

Использование методов «мягкой химии» не позволяет понизить температуру термообработки относительно твердофазного метода и остается равна 560°C, однако позволяет получать однофазные образцы соединения φ-Vi<sub>8</sub>Pb<sub>5</sub>O<sub>17</sub> при длительности выдержки 24 - 30 часов. Это значительно меньше, чем при использовании твердофазного синтеза, где длительность выдержки составляет от 72 до 200 часов [1, 2].

Помимо этого, в работе был выполнен анализ спектров диффузного отражения. При помощи построения Тауца в предположении прямых разрешенных переходов определена ширина запрещенной зоны E<sub>g</sub> = 2.79, 2.76 и 2.67 эВ для образцов, полученных твердофазным, цитратно-нитратным методами и методом пиролиза с маннитом, соответственно. Данные значения соответствует видимому диапазону длин волн от 444 до 464 нм, что подтвердило возможность использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

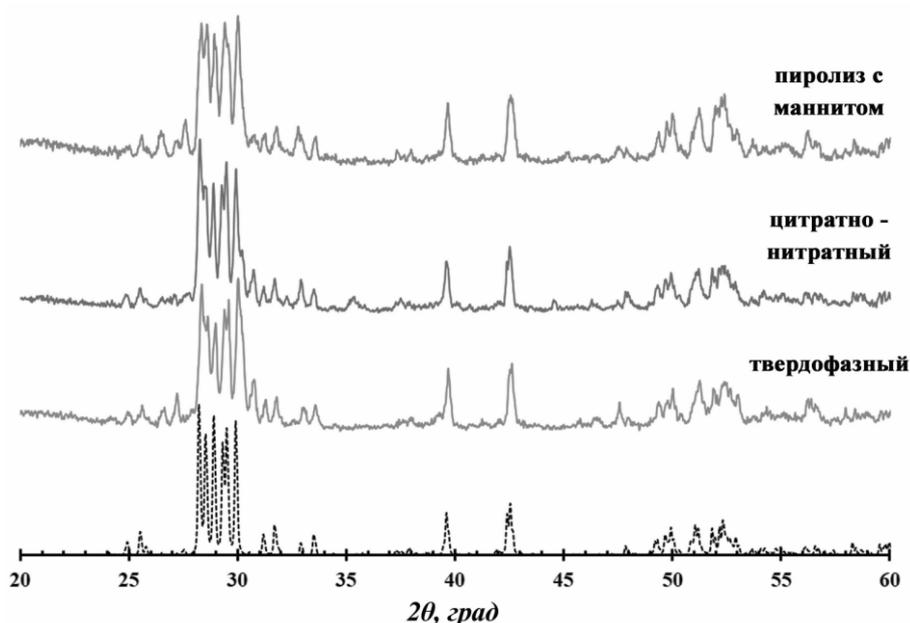


Рис. 1 Дифрактограммы образцов  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ , синтезированных твердофазным, цитратно-нитратным и методом пиролиза с маннитом (сплошная линия) и карточка  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$  – COD № 96-152-6076 (пунктирная линия)

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органического красителя: метиленового оранжевого (МО). Показатели разложения красителя  $C/C_0$  составили от 0.15 до 0.03 под воздействием видимого света.

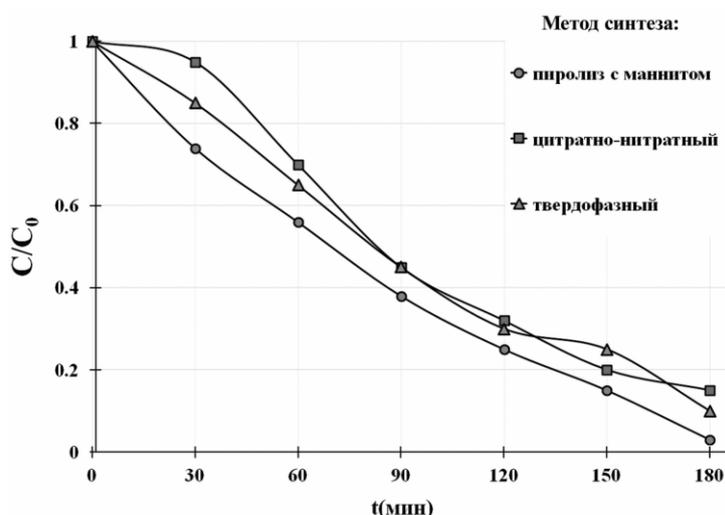


Рис. 2 Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ , синтезированных твердофазным, цитратно-нитратным и методом пиролиза с маннитом

Минимальное значение уровня деградации красителя показал образец, полученный методом пиролиза с маннитом. Краситель был удален на 97 % после 3 часов облучения.

## Литература:

1. Watanabe A., Kitami Y., Takenouchi S., Bovin J.O., Sammes N. Polymorphism in  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$  // J. SolidState Chem. 1999. V. 144. P. 195–204.
2. Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S., Standard molar Gibbs energy of formation of  $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$  and  $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$  and phase diagram of the Pb–Bi–O system // J. Nucl. Mater. 2008. V. 375. P. 229–242.
3. Ershov, D.S., Besprozvannykh, N.V. & Sinelshchikova, O.Yu. Synthesis and Photocatalytic and Electrophysical

- Properties of Ceramic Materials in the PbO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105–113.  
4. Штарев Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегиняк М.В. Пат. РФ № 2595343. // Бюл. 2016. № 24.  
5. Besprozvannykh N.V., Ershov D.S., Sinel'shchikova O.Yu., Ugolkov V.L. Ceramic materials based on bismuth chromates, their synthesis by combustion with mannitol, photocatalytic and conductive properties // Ceramics International. 2023. V. 49, Iss. 10. P. 16182-16190

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (№ 0081-2022-0008).*

УДК 544

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Жинкина О.А.<sup>2</sup>, Шугуров С.М.<sup>1,2</sup>, Лопатин С.И.<sup>1</sup>, Панин А.И.<sup>3</sup>, Панина Н.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет)

st107449@student.spbu.ru

**Аннотация.** В работе проведен высокотемпературный синтез SrCeO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, CaO-CeO<sub>2</sub>(1:1) и определены некоторые термодинамические характеристики соединений и твердого раствора методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии. Полученные данные могут быть применены в качестве экспериментального подтверждения уравнений, приведенных в работе [1], позволяющих предсказывать устойчивость перовскитных структур с помощью фактора толерантности.

**Ключевые слова:** Церат стронция, ВТМС, термодинамические характеристики

Материалы, обладающие ионной проводимостью, активно используются в условиях высокотемпературного производства. В частности, наиболее популярными являются материалы на основе допированного SrCeO<sub>3</sub> за счет высокой термостойкости и селективности по отношению к протонам, сохраняющейся даже при высоких температурах [2]. Твердые растворы CaO-CeO<sub>2</sub> также обладают ионной проводимостью [3]. Исследование термодинамических свойств необходимо для понимания и прогнозирования процессов, протекающих при высоких температурах.

В настоящей работе методом твердофазного синтеза в интервале температур 900-1450°C при изотермической выдержке в воздушной атмосфере печи синтезированы SrCeO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>, CaO-CeO<sub>2</sub> (1:1).

Идентификация полученных образцов проводилась при помощи рентгенофазового анализа. Для образцов SrCeO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> рентгенограмма соответствовала ромбической фазе перовскита, а для CaO-CeO<sub>2</sub>(1:1) наблюдалось образование твердого раствора.

Исследование парообразования и термодинамических свойств синтезированных образцов выполнено методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии (ВТМС).

Для соединения SrCeO<sub>3</sub>(тв) получены температурная зависимость компонентной активности в интервале 1600-1860 К и стандартная энтальпия образования. Данные были сопоставлены с результатами исследований этого соединения другими методами и с результатами работы [4], выполненной также методом ВТМС.

Для системы CaO-CeO<sub>2</sub> впервые определены величины активности CaO и CeO<sub>2</sub> в конденсированной фазе. Термодинамические свойства системы при высоких температурах характеризуются небольшим отрицательным отклонением от идеальности.

Над стронциевой и кальциевой системами в газовой фазе зафиксированы молекулы SrCeO<sub>3</sub>(г) и CaCeO<sub>3</sub>(г). Структуры (Рис. 1), соответствующие минимальной энергии, были рассчитаны квантовохимическим методом. Впервые определены стандартные энтальпии

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

образования  $\text{SrCeO}_3(\text{r})$  и  $\text{CaCeO}_3(\text{r})$  и сопоставлены со значениями, предсказанными теоретически.

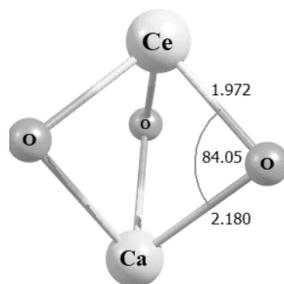


Рис. 1. Молекула  $\text{CaCeO}_3$  расчет по MP2(Full)

Таблица 1. Экспериментально полученные термодинамические характеристики.

$\text{ABO}_3$	$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{ABO}_3, \text{тв})$ кДж/моль	$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{ABO}_3, \text{г})$ кДж/моль	$a(\text{AO})$	$a(\text{BO}_2)$
$\text{SrCeO}_3$	$-1682 \pm 30$	$-895 \pm 4$	1.00 (1970 K) 0.014 (1600 K)	0.40 (1880 K)
$\text{CaO-CeO}_2(\text{тв})$ $\text{CaCeO}_3(\text{г})$	-	$-929 \pm 28$	0.48 (2133 K)	0.48 (2090 K)

### Литература:

1. Yokokawa H. et al. Thermodynamic stability of perovskites and related compounds in some alkaline earth-transition metal-oxygen systems //Journal of Solid State Chemistry. 1991. V. 94. №. 1. P. 106-120.
2. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides //Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels—Materials and Devices. Cambridge University Press, 1992. P. 122-137.
3. Eguchi K., Kunishaki T., Arai H. Effect of Microstructures on the Ionic Conductivity of Ceria-Calcia Oxides //Journal of the American Ceramic Society. 1986. V. 69. №. 11. P. 282-285.
4. Miller M., Matraszek A. Vaporization and Thermochemical Study of  $\text{SrCeO}_3(\text{s})$  and  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3(\text{s})$  by Knudsen Effusion Mass Spectrometry //Solid State Phenomena. 2008. V. 138. P. 319-330.

*Автор выражает благодарность сотрудникам Научного парка СПбГУ за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

УДК 544.31

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{LiScGeO}_4$ и $\text{LiScSiO}_4$

Иртюго Л.А.

ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

lirtugo@sfu-kras.ru

**Аннотация.** Методом твердофазного синтеза получены  $\text{LiScGeO}_4$  и  $\text{LiScSiO}_4$ , состав соединений контролировался с помощью РФА. Методом ДСК исследована высокотемпературная теплоемкость полученных соединений (320 – 1050 К).

**Ключевые слова:** теплоемкость,  $\text{LiScGeO}_4$ ,  $\text{LiScSiO}_4$ , ДСК.

Литиево-скандиевый германат и литиево-скандиевый силикат используют в качестве матриц для люминофоров, так как они имеют жесткую структуру каркаса, подходящие ширину запрещенной зоны и места расположения катионов [1]. При допировании  $\text{LiScGeO}_4$  и  $\text{LiScSiO}_4$  различными ионами ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.) можно оптимизировать их люминесцентные характеристики под различные задачи. Такие люминофоры обладают большим потенциалом для применения в областях биомедицины, охраны окружающей среды и оптических материалов [2].

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Люминофор является уязвимым элементом в светодиодах. Его характеристики ухудшаются со временем и с увеличением температуры. При работе на высокой мощности выделяется большое количество тепла, что наносит ущерб люминесцентным свойствам люминофора. Нагревание люминофора приводит к температурному тушению люминесценции, при длительном нагревании – к старению люминофора.

Вследствие этого необходимы знания о термохимических свойствах матриц для люминофоров, в первую очередь – о температурной зависимости теплоемкости, которая позволит определить диапазон температур для наиболее эффективного использования люминофоров.

$\text{LiScGeO}_4$  и  $\text{LiScSiO}_4$  были синтезированы твердофазным методом, для чего стехиометрическую смесь исходных реагентов (ос.ч)  $\text{GeO}_2$  или  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и (х.ч.)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , перетертую в агатовой ступке и спрессованную при 350 МПа отжигали в диапазоне температур 1323 – 1423 К, суммарное время отжига составило 40 ч. Для синтеза  $\text{LiScSiO}_4$  была добавлена процедура механоактивации исходной смеси реагентов в течение 24 часов со скоростью 260 об/мин в планетарной мельнице PM 100 (Retsch). Без этой процедуры в результате отжига искомое вещество не образовывалось, продукт представлял собой смесь силикатов  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{LiScSiO}_4$ ,  $\text{LiScSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Состав синтезируемых соединений контролировался рентгенофазовым анализом. Дифрактограммы были получены при комнатной температуре на приборе Bruker D8 с линейным детектором VANTEC на  $\text{CuK}\alpha$  излучении в диапазоне углов 8-90, с шагом  $0.014^\circ$ . Уточнение проводилось методом Ритвельда в программе TOPAS 3. Полученные параметры решетки синтезируемых соединений приведены в таблице 1 в сравнении с данными других авторов, наблюдается согласованность результатов.

Таблица 1. Параметры решетки  $\text{LiScGeO}_4$  и  $\text{LiScSiO}_4$  в сравнении с литературными данными

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
$\text{LiScGeO}_4$	10.67816	5.99434	4.97007	318.1271
$\text{LiScGeO}_4$ [3]	10.67380	5.99130	4.96890	317.7608
$\text{LiScSiO}_4$	4.81939	10.43893	5.97054	300.3737
$\text{LiScSiO}_4$ [4]	4.81689	10.43178	5.96509	299.7280

Определение температурной зависимости теплоемкости проводилось методом дифференциально-сканирующей калориметрии с использованием прибора STA - 449C (NETZSCH). Условия проведения эксперимента составили: скорость нагрева - 20К/мин; атмосфера воздуха, со скоростью продувки 25 мл/мин; тигли платиновые с крышкой; в качестве образца сравнения выступал синтетический сапфир  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученные экспериментальные данные обрабатывали в программном пакете NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Данные эксперимента приведены на рис. 1, в измеряемом диапазоне температур, теплоемкость соединений закономерно увеличивается без каких-либо аномалий. В связи с отсутствием в литературе данных по значениям теплоемкости исследуемых соединений, были рассчитаны значения теплоемкости при разных температурах методом Неймана-Коппа. Полученные значения согласуются с экспериментальными данными в пределах ошибки расчетного метода, лишь при высоких температурах заметно отличие значений, которое может быть обусловлено особенностями структуры сложнооксидных соединений, что не учитывается в методе Неймана-Коппа.

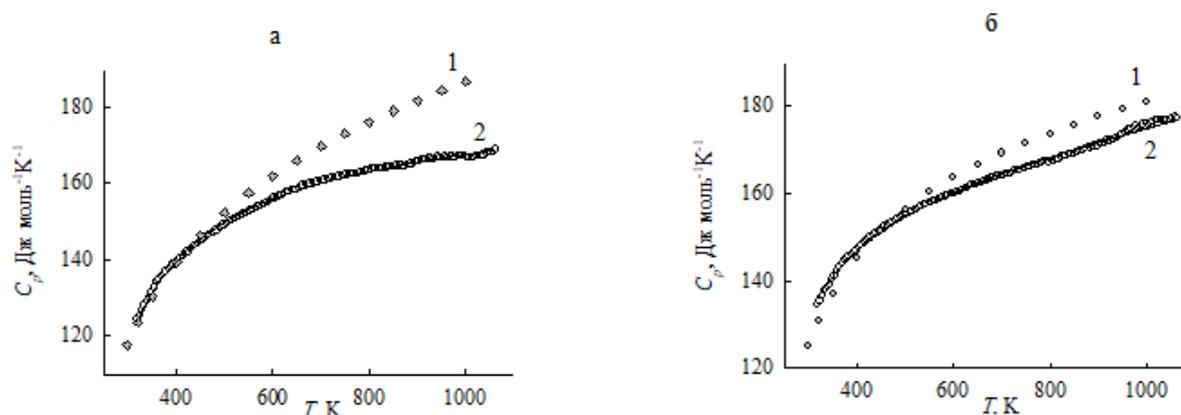


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости (а)  $\text{LiScSiO}_4$  и (б)  $\text{LiScGeO}_4$ , 1 – значения теплоемкости, рассчитанные по методу Неймана-Коппа, 2 – экспериментальные данные.

Полученные в температурном диапазоне 320 – 1050 К экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры описываются классическими полиномами:

$$C_p(\text{LiScSiO}_4) = (160,4 \pm 0,43) + (11,17 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}T - (40,50 \pm 0,44) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (R = 0,9989)$$

$$C_p(\text{LiScGeO}_4) = (150,4 \pm 0,56) + (26,84 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}T - (23,0 \pm 0,57) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (R = 0,9980)$$

### Литература:

1. Wu Q., Zhou X., Ye S. and other. Visual ratiometric optical thermometer with high sensitivity and excellent signal discriminability based on  $\text{LiScSiO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  // *Spectrochimica Acta*. 2023. Vol. 294, № 12. P. 25-34.
2. Wang Q., Liao M., Lin Q. and other. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 850, № 5. P.156 – 157.
3. Miao, S., Liang Y., Zhang Y. and other. Broadband Short-Wave Infrared Light-Emitting Diodes Based on  $\text{Cr}^{3+}$ -Doped  $\text{LiScGeO}_4$  Phosphor // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. Vol.13, № 30. P. 36011–36019.
4. Arik M., Weaver S. Chip-scale thermal management of high-brightness LED packages. Fourth International Conference on Solid State Lighting // *Proceedings of SPIE*. 2004. Vol. 5530, №12. P. 214–223.

*Работа выполнена в рамках Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" для Сибирского федерального университета. Автор выражает благодарность Васильеву Г.В. за помощь в проведении РФА.*

УДК 544.228

### ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3 - \text{ZnO} (\text{MgO})$

Каймиева О.С.<sup>1</sup>, Федорова В.П.<sup>1</sup>, Буянова Е.С.<sup>1</sup>, Петрова С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

kaimi-olga@mail.ru

**Аннотация.** Найдено, что взаимодействие  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3$  с  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$  приводит к образованию фаз различного состава. Значения электропроводности систем, содержащих стабилизированный оксид висмута и оксид цинка или магния, меньше по сравнению с  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3$ .

**Ключевые слова:** твердый электролит, кислородно-ионная проводимость, механическая смесь.

Оксидные соединения с ионным типом проводимости относятся к перспективным материалам мембран для твердотельных электрохимических устройств преобразования энергии, разделения газов и контроля их парциального давления. Несмотря на ряд существенных недостатков (высокая химическая реакционная способность и неустойчивость в восстановительной атмосфере) соединения на основе оксида висмута по-прежнему

привлекают большое внимание исследователей благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости (порядка  $1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) характерной для кубической структуры  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Стабилизация той или иной полиморфной модификации зависит от степени замещения и ионного радиуса заместителя.

Поэтому в данной работе для сравнения результатов в качестве таких заместителей выбраны лантан для стабилизации ромбоэдрической структуры, эрбий и европий для получения кубической структуры. Образцы  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3$  получены твердофазным методом при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты рентгенофазового анализа показали, что во всех случаях формируются двухфазные системы. Однофазный образец  $\text{Bi}_{1,8}\text{Er}_{0,2}\text{O}_3$  с кубической структурой удалось получить по цитратно-нитратной технологии при температуре обжига  $870 \text{ }^\circ\text{C}$ . Значение коэффициента термического расширения (КТР) оксида висмута достаточно велико по сравнению с другими твердыми электролитами. Для уменьшения данной величины предложено использовать  $\text{ZnO}$  и  $\text{MgO}$  с КТР равными  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $13,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно. Обжиг смесей  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3$  с  $\text{ZnO}$  или  $\text{MgO}$  проводили при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  и во всех случаях обнаружили химическое взаимодействие между компонентами с образованием дополнительных фаз. Электропроводность полученных образцов изучали в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур  $800\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ . На всех температурных зависимостях для  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3$  наблюдаются перегибы, соответствующие фазовым переходам из высокотемпературной кубической в ромбоэдрическую или тетрагональную структуру. Наибольшей электропроводностью обладает  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3$  ( $42 \text{ См/м}$  при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Как и ожидалось в случае с образцами, полученными с помощью механического смешения, оксид магния, являющийся изолятором по своей природе, значительно снижает электропроводность всех исследуемых образцов. Оксид цинка относится к полупроводникам и снижает электропроводность в меньшей мере. При этом как случае добавления оксида цинка, так и магния наблюдается сглаживание перегибов на температурных зависимостях электропроводности.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 123031300049-8).*

УДК 621.352.6

### **СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Ni}(\text{Co})_2\text{O}_3$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Калинина М.В.<sup>1</sup>, Хамова Т.В.<sup>1</sup>, Ефимова Л.Н.<sup>1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

tikhonov\_p-a@mail.ru

**Аннотация.** Методом совместной кристаллизации синтезированы мезопористые нанопорошки в системах  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SrO-Co}(\text{Ni})_2\text{O}_3$ . Керамика на их основе ( $1200^\circ\text{C}$ ) обладает гексагональной структурой типа перовскита с ОКР  $\sim 55 \text{ нм}$ . Она имеет смешанную электронно-ионную проводимость,  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,59 \cdot 10^{-1} \text{ См/см}$  с числами переноса  $t_e = (0,99\text{-}0,97)$ ,  $t_{\text{и}} = (0,01\text{-}0,03)$ . По своим свойствам полученные материалы перспективны в качестве твердооксидных катодов среднетемпературных топливных элементов.

**Ключевые слова:** нанокерамика, катодные материалы.

В настоящее время все больше отмечается необходимость развития альтернативной, водородной энергетики, что связано с возрастающим спросом на энергетические ресурсы, истощением ископаемых видов топлива и ухудшением экологической обстановки во всем

мире. Использование водорода и топливных элементов, являющихся основой водородно-ориентированной экономики, открывает уникальный путь получения «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию энергетических источников, свободных от выброса парниковых газов.

Для создания современных среднетемпературных ТОТЭ и решения проблемы их энергоэффективности и экономической конкурентноспособности необходима разработка новых электродных материалов, функционирующих при пониженных рабочих температурах (< 700 °С).

В настоящее время для катодов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлагаются однофазные сложные перовскитные материалы  $\text{LnMO}_{3-\delta}$  (M – Cr, Mn, Fe, Ni, Co), устойчивые в окислительной атмосфере в широком интервале температур и обладающие достаточно высокой электропроводностью p-типа [1, 2]. В качестве катодов наиболее перспективными являются материалы на основе никелата (кобальтита) лантана со структурой перовскита. В частности, твердые растворы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--NiO--Fe}_2\text{O}_3$  (LNF) сочетают в себе довольно высокую электронную проводимость и каталитическую активность, умеренные значения ТКЛР ( $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при 800 °С), обеспечивающие их наилучшую совместимость с электролитами на основе  $\text{CeO}_2$ .

Для среднетемпературных ТОТЭ эффективные рабочие характеристики катодов могут быть обеспечены только при соблюдении требований высокой электронной и ионной проводимости, развитой пористой структуры, химической стабильности на воздухе и термохимической совместимости с электролитом [3].

Целью данной работы является жидкофазный синтез методом совместной кристаллизации солей и исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамических катодных материалов в системах  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Co(Ni)}_2\text{O}_3$  в качестве компонентов современных энергоэффективных среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Получение керамики из синтезированных нанопорошков-прекурсоров осуществляли методом холодного статического прессования при давлении 100 МПа с последующим спеканием при 1200°С. Для создания поровой структуры в керамике заданного состава в нанопорошки, полученные при 900 °С, добавляли порообразующую добавку (10 % водный раствор поливинилового спирта – ПВС) в количестве 5,10, 15 % сверх основной массы шихты.

Термолиз полученных порошков-прекурсоров был исследован с помощью ДТА – рис 1. Основная стадия дегидратации синтезированного кристаллогидрата протекает в интервале температур 60 – 200°С. Экзоэффект, наблюдаемый при температуре примерно 320°С, связан с протеканием процесса кристаллизации с образованием твердого раствора, эндоэффект, наблюдаемый при температуре 350°С, соответствует протеканию процесса разложения азотнокислых солей.

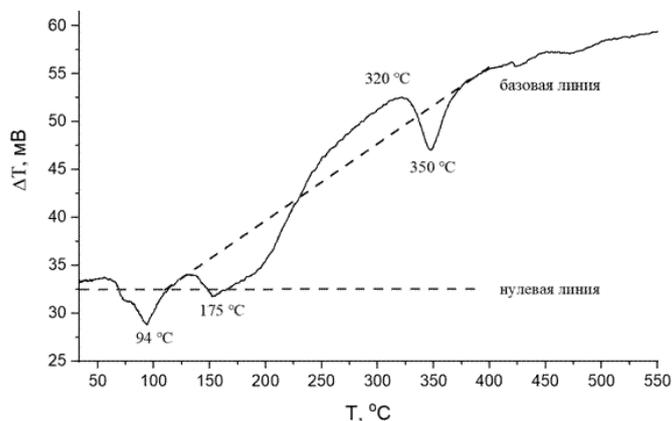


Рис. 1. Термограмма порошка состава  $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$

С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота было установлено, что нанопорошки имеют мезопористую структуру с цилиндрическими порами: удельный объем пор  $0,036 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний размер пор от 7-16 нм, удельная площадь поверхности  $5,6 \text{ см}^2/\text{г}$ . Для получения прочной, пористой керамики использовали порообразующую добавку (ПВС) в разных массовых соотношениях, а также спекающую добавку – гидроксид алюминия (как в комбинации с ПВС, так и без него). Выявлено, что лучшей открытой пористостью обладает состав  $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  с добавкой 5 масс % ПВС и 5 масс %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а лучшей плотностью –  $\text{Gd}_{0,4}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  с добавкой 5 масс %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Такие результаты, вероятно связаны с концентрационным соотношением оксидов гадолиния и стронция. Можно заключить, что составы с наименьшим количеством ПВС (5 масс %) и наибольшим гидроксида алюминия (5 масс. %) обладали лучшими свойствами по сравнению с другими количественными соотношениями добавок.

В результате рентгенофазового анализа показано, что кобальтиты всех исследованных составов (обжиг  $1300^\circ\text{C}$ ) обладают гексагональной структурой типа перовскита с параметрами решетки  $a=3,82 \text{ \AA}$ ,  $c=12,30 \text{ \AA}$ ,  $V = 179,39 \text{ \AA}^3$  и ОКР =  $55,17 \text{ нм}$ .

В результате анализа измерений удельной электропроводности синтезированных керамических образцов выявлено, что наибольшие значения удельной электропроводности имеют твердые растворы (с добавками 5 мас. % ПВС и 5 масс %  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) в системе в  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Co}_2\text{O}_3$ . Они обладают смешанной электронно-ионной проводимостью,  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,59 \cdot 10^{-1} \text{ См/см}$  с числами переноса  $t_e = (0,98\text{-}0,90)$ ,  $t_H = (0,02\text{-}0,10)$  – рис. 2.

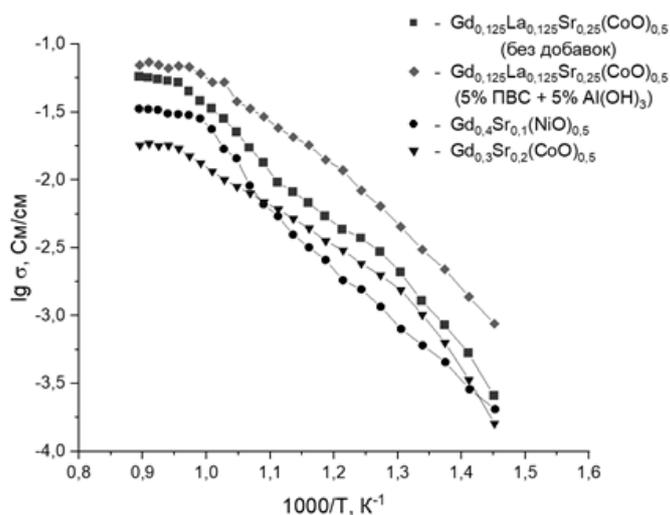


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности керамических образцов систем  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SrO--Ni}_2\text{O}_3$

Полученные керамические катодные материалы по своим физико-химическим свойствам могут быть использованы в качестве компонентов твердооксидных среднетемпературных топливных элементов.

### Литература:

1. Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W. et al. Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // Catal. Today. – 2000. – Vol. 56. – P. 283-295.
2. Пономарева А.А., Иванова А.Г., Шилова О.А., Кручинина И.Ю. Современное состояние и перспективы изготовления и эксплуатации топливных элементов, работающих на метане (обзор) // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42, № 1. – С. 7-32.
3. Иванов-Шиц А.К., Муринов И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. – СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та., 2010. – 2 т. – 1000 с.

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

УДК 546.817+548.736.5

## ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PbO-PbF}_2\text{-Pb(NO}_3)_2$ ПРИ 450 °С

Киреев В.Е.<sup>1,2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Сийдра О.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

<sup>3</sup>Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

kvad2000@yandex.ru

**Аннотация.** В рамках изучения псевдотройной системы  $\text{PbO-PbF}_2\text{-Pb(NO}_3)_2$ , нами был обнаружен новый фторнитрат свинца с общей формулой  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{NO}_3$ . Оно является изоструктурным аналогом  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{I}$ , что в очередной раз доказывает существование структурных аналогий между слоистыми галогенидами и нитратами.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, кристаллические структуры, оксофториды свинца.

Структурные аналогии между слоистыми нитратами и галогенидами, хотя и кажутся неожиданными, уже находят активное применение, в частности, при создании ионообменных материалов - ловушек радиоактивных галогенид-анионов в растворе [1]. Они также используются при структурном дизайне нитратных аналогов различных карбонатных минералов [2]. К настоящему времени в большинстве структур анионные слои, образованные нитрат- и галогенид-анионами, чередуются с глёттоподобными слоями  $[(\text{Bi},\text{M})_2\text{O}_2]$ ,  $[(\text{Pb},\text{Na})_2\text{F}_2]$  или  $[\text{Pb}_2(\text{O},\text{F})_2]$ , несущими положительный заряд. Известен и пока что уникальный пример структурной аналогии между другими топологиями слоистых структур (оксихлоридом висмута состава  $[\text{BiTe}_2\text{O}_5]\text{Cl}$  и фторнитратом свинца  $[\text{Pb}_3\text{F}_5]\text{NO}_3$  [2]). Можно предположить, что структурные аналогии между нитратами и галогенидами не ограничиваются несколькими структурными типами и могут распространяться и на другие слоистые семейства.

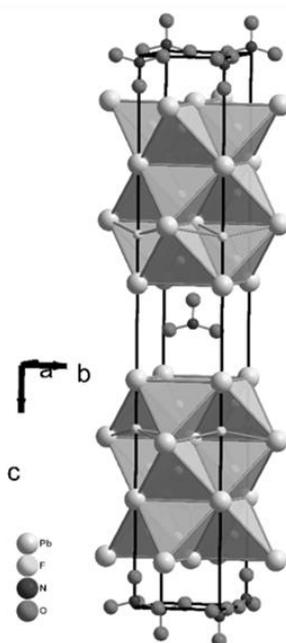


Рис. 1. Структура  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{NO}_3$

Для поиска новых слоистых соединений мы провели повторное исследование тройной системы  $\text{PbO - PbF}_2 - \text{Pb(NO}_3)_2$ . Треугольник составов представлен на рис. 2, внутри него располагается единственное соединение состава  $\text{Pb}_2\text{OFNO}_3$  [3]. На стороне  $\text{PbO - PbF}_2$  располагается единственное соединение состава  $\text{Pb}_2\text{OF}_2$ . На стороне  $\text{PbO - Pb(NO}_3)_2$

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

располагается два соединения  $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pb}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ . Тем самым полученные нами данные по этим системам полностью согласуются с литературными [4]. На третьей стороне, которая соответствует ранее не изучавшейся системе  $\text{PbF}_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , подтверждено существование описанного в литературе фторид-нитрата  $\text{Pb}_3\text{F}_5\text{NO}_3$  [5], а также обнаружено новое соединение с участием толстого фторитного слоя состава  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{NO}_3$ , которое изоструктурно другому фторгалогениду свинца, а именно  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{I}$ .

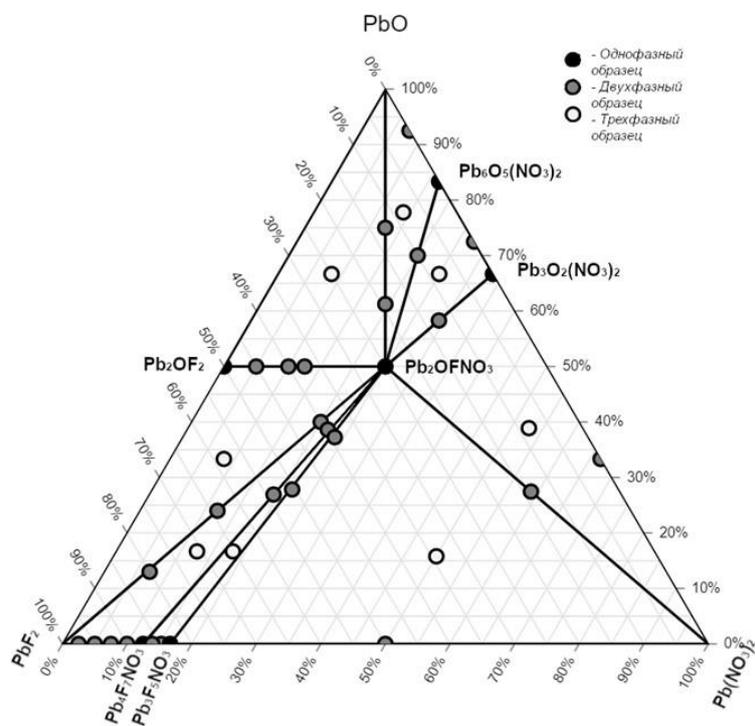


Рис. 2. Треугольник составов  $\text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Катионы свинца в структурах  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{I}$  и  $\text{Pb}_4\text{F}_7\text{NO}_3$  также имеют достаточно сходное окружение, координация ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , расположенных в «центральных» подслоях флюоритного блока, является существенно более изотропной. Отметим, что в структурах обеих полиморфных форм  $\text{PbF}_2$  неподеленная пара катионов свинца стереохимически инертна. [5] Параметры объемно-центрированной тетрагональной элементарной ячейки составили  $a = 4.2242(1)\text{\AA}$  и  $c = 26.2350(5)\text{\AA}$ .

### Литература:

1. Kodama H., Kabay N. Reactivity of inorganic anion exchanger  $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$  with fluoride ions in solution. // *Solid State Ionics*, 2001, 141/142, 603–607.
2. Shenawi-Khalil S., Uvarov V., Charkin D.O., Goaz A., Popov I., Dolgikh V.A., Sasson Y. A new bismuth potassium nitrate oxide,  $\text{Bi}_1.7\text{K}_0.9\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ : synthesis, structure, thermal behavior, and photocatalytic properties. // *Solid State Sci.*, 2012, 14, 159–165.
3. Charkin D.O., Plokhikh I.V., Zaloga A.N., Lobanov M.V., Kazakov S.M. One disorder out of two orders: Synthesis and crystal structures of cation-ordered  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$ , anion-ordered  $\text{Pb}_2\text{OFNO}_3$ , and continuous disordered  $(\text{Pb},\text{Na})_2(\text{O},\text{F})_2-\delta\text{NO}_3$  solid solution with Sillén-derived structures. // *Solid State Sci.* 2017. V. 71. P. 111-116.
4. Charkin D.O., Borisov A.S., Plokhikh I.V., Stefanovich S.Yu., Zadoya A.I., Zaloga A.N., Semenova T.F., Siidra O.I.  $\text{Pb}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ : A nonlinear optical oxynitrate structurally based on lead oxide framework. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 3523-3526.
5. Tran D., Zavalij P., Oliver S.  $\text{Pb}_3\text{F}_5\text{NO}_3$ , a Cationic Layered Material for Anion-Exchange. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124, I. 15. P. 3966–3969.

УДК 544.01; 544.3

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ . ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Кириллова С.А.<sup>1,2</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова»,  
Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия  
refractory-sveta@mail.ru

**Аннотация.** Проведены систематические сравнительные исследования влияния параметров синтеза на особенности фазообразования в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$  и бинарных подсистемах. Выполнена термодинамическая оптимизация бинарных подсистем с учетом полученных данных по фазовым равновесиям в них. Показано, что даже небольшая вариация параметров моделей фаз приводит к смене топологии фазовой диаграммы и не решает проблемы неопределенности в экспериментальных данных.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, диоксид титана, диоксид германия, фазовая диаграмма, метод CALPHAD.

Данные о фазовых равновесиях, обобщенные в виде диаграмм состояния, являются основой физико-химического конструирования новых материалов, так как содержат в компактной и наглядной форме информацию о физико-химических особенностях рассматриваемых систем. Однако существует проблема, связанная с тем, что как экспериментальные исследования, так и термодинамическое описание физико-химических систем, крайне трудоемки, а их результаты часто неполны, неопределенны и противоречивы. Не исключение и экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$  и ее бинарных подсистемах [1–3]. В имеющихся данных, наряду с их неполнотой, существует ряд противоречащих друг другу сведений о положении линий фазовых равновесий (в том числе и в областях жидкофазного расслаивания – ликвации). В этом случае и термодинамическое моделирование в системах  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$  на имеющемся массиве экспериментальных данных несет в себе множество неопределенностей. Поэтому существует необходимость дальнейших как экспериментальных, так и расчетных работ по исследованию этой тройной системы.

Синтез композиций на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$  осуществлялся методами «мокрой» химии и твердофазным методом. Проведены систематические сравнительные исследования влияния параметров синтеза на особенности фазообразования в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$  и бинарных подсистемах, позволившие уменьшить неопределенности в информации о фазовых равновесиях.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Исследования по структурным трансформациям оксидных частиц осуществлялись в режимах «отжиг-закалка» и постоянной скорости нагрева методом дифференциально-сканирующей калориметрии/термогравиметрии (ДСК/ТГ). Для идентификации и количественного анализа изменения химического и фазового состава, микроструктуры образцов в процессе твердофазного взаимодействия кроме методов ДСК/ТГ и РФА, использован метод сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Кроме того, для определения фазового состава исследуемых образцов и регистрации в них фазовых превращений непосредственно при изменении температуры использован метод высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

С использованием теории изоморфной смесимости [4], а также подхода CALPHAD [5] и программы PhDi (Г.Ф. Воронин, МГУ) [6, 7], произведена термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы  $\text{GeO}_2\text{-TiO}_2$ . При расчетах в качестве основной модели фаз

выбрана модель субрегулярных растворов. Экспериментальные данные в общих чертах хорошо коррелируют с полученной расчетным путем версией фазовой диаграммы, т. е. учет энергетических параметров позволяет выявить ошибки в имеющейся экспериментальной информации и направленно проводить уточняющие эксперименты. Однако следует отметить, что даже небольшая вариация параметров моделей фаз приводит к смене топологии фазовой диаграммы. Необходимость выбора варианта топологии, исходя из полученных расчетных оценок, вынуждает к проведению более детального экспериментального исследования неоднозначных областей.

В результате проведенных исследований определена роль химических, структурных и размерных факторов на процессы фазообразования в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--GeO}_2$ . Показано, что стабилизация одной из полиморфных модификаций ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ) вследствие наличия сорбированной и структурной воды, а также хлорид-ионов накладывают определенный отпечаток на топологию фазовой диаграммы в субсолидусной области. Анализ размерных факторов демонстрирует необходимость нового уровня в информационном поле фазовых равновесий – дисперсность системы. Термодинамическая оптимизация фазовых диаграмм позволяет не только расширить имеющуюся экспериментальную информацию по фазовым равновесиям, но и выявить диапазон параметров, требующих дальнейшего экспериментального и расчетного уточнения.

### Литература:

1. Sarver J.F. Polymorphism and Subsolidus Equilibria in the System  $\text{GeO}_2\text{--TiO}_2$  // American Journal of Science. 1961. V. 259. Is. 9. P. 709-718.
2. Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Фазовые соотношения в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1539-1546.
3. Kirillova S.A., Almjashev V.I., Stolyarova V.L. Phase equilibria and materials in the  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$  system: a review // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. Is. 6. P. 711-727.
4. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
5. Sundman B., Chen Q., Du Y. A review of Calphad modeling of ordered phases. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2018. V. 39. Is. 5. P. 678-693.
6. Belov G.V., Emelina A.L., Goriacheva V.I., Uspenskaya I.A., Voronin G.F. PhDi – Software package for calculation of binary phase diagrams // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 452. № 1. P. 133-135.
7. Восков А.Л., Воронин Г.Ф. Универсальный метод расчета изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм тройных систем // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 605-613.

*Работа выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № государственной регистрации 1021050501073-7-1.4.3.*

*Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за внимание к работе и помощь в интерпретации результатов.*

УДК 544.431.1+66.081.6+549.641.1

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА ОКСИДА $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

**Аннотация.** Получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода. Рассчитаны скорость поверхностной реакции кислородного обмена и эффективная энергия активации кислородного переноса.

**Ключевые слова:** перовскиты, кислородная проницаемость, кинетика

На сегодняшний день перовскитоподобные оксиды со смешанной электрон-ионной проводимостью могут быть использованы во многих высокотемпературных

производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1-4] Однако на данный момент существует множество нерешенных проблем, как прикладного, так и фундаментального характера, препятствующих широкому внедрению описанных материалов в производство. Одной из таких фундаментальных проблем является неполное понимание механизма реакций кислородного обмена и их корреляция с составом и структурой оксида, что влечет за собой почти полное отсутствие возможности управлять характеристиками таких материалов.

В качестве методов исследования механизма кислородного обмена использовали метод измерения стационарной проницаемости [5]. Для подготовки к эксперименту оксид получали твердофазным методом. Микротрубчатые мембраны на основе изготовленного оксида были получены методом фазовой инверсии. Характеризацию проводили с использованием рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Было установлено, что образцы монофазные и имеют сложную пористую структуру с порами закрытого типа, что является необходимым условием для проведения эксперимента.

Эксперимент проводили в кварцевом трубчатом реакторе в режиме противотока с использованием резистивного нагрева. Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану, отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Контроль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью.

По результатам работы были получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран от парциального давления кислорода, на основании чего была рассчитана эффективная энергия активации кислородного переноса ( $93 \pm 6$  кДж/моль). На основании макрокинетической модели рассчитана скорость поверхностной реакции кислородного обмена.

### Литература:

1. Marques F. M. B. et al. Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments //Solid State Ionics. – 2006. – Т. 177. – №. 19-25. – С. 1697-1703.
2. Pei S. et al. Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas //Catalysis Letters. – 1994. – Т. 30. – С. 201-212.
3. Mahato N. et al. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review //Progress in Materials Science. – 2015. – Т. 72. – С. 141-337.
4. Leo A., Liu S., da Costa J. C. D. Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery //International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2009. – Т. 3. – №. 4. – С. 357-367.
5. Chizhik S. A. et al. Comparison of stationary and transient kinetic methods in determining the rate of surface exchange reaction between molecular oxygen and MIEC perovskite //Chemical Engineering Journal. – 2022. – Т. 450. – С. 137970.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10200).*

УДК 621.794.61

### МОДИФИКАЦИЯ МДО-ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ И КВАРЦЕМ

Ковальчук А.А.<sup>1</sup>, Федоров А.А.<sup>1</sup>, Комаров А.И.<sup>2</sup>, Романюк А.С.<sup>2</sup>, Шипалов Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
kovalchuk\_aa@krc.karelia.ru

**Аннотация.** Впервые исследована морфология и определена толщина керамических покрытий, полученных на магниевом сплаве в процессе микродугового оксидирования, при введении в электролит наночастиц шунгитового углерода и кварца из шунгитовых пород на стадии формирования покрытия. Установлено, что наночастицы шунгитового углерода приводят к уменьшению пористости покрытия. Введение наночастиц кварца приводит к уменьшению не только пористости, но и толщины покрытия.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, керамические покрытия, шунгитовый углерод, наночастицы кварца, магниевый сплав

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к магниевым сплавам ввиду сочетания их особых свойств [1]: легкость при высоких удельных прочности и жесткости, хорошие литейные свойства и т.д. Но магниевым сплавам присущ существенный недостаток - высокая скорость коррозии [2], ограничивающая их использование, что делает поиск новых способов обработки поверхности магниевых сплавов актуальным.

Одним из эффективных способов повышения износо- и коррозионной стойкости магниевых сплавов является микродуговое оксидирование (МДО). Однако образующееся в результате МДО-процесса оксидное покрытие обладает высокой пористостью и наличием микротрещин. Увеличить прочностные характеристики МДО-покрытия на магниевых сплавах возможно путем введения в электролит наночастиц (НЧ), в том числе углерода и кварца [3, 4].

В работе в качестве модификаторов электролита были выбраны НЧ шунгитового углерода (ШУ) и кварца из кварцевых жил шунгитовых пород [5]. МДО-покрытие формировалось на магниевом литейном сплаве марки МЛ10. Состав сплава: 95,18-97,3 Mg, 2,2-2,8 Nd, 0,4-1 Zr, 0,1-0,7 Zn, <0,03 Si, <0,03 Cu, <0,02 Al, <0,01 Fe, <0,005 Ni, <0,001 Be. МЛ10 в основном применяется в изготовлении нагруженных деталей, требующих высокой герметичности и стабильности размеров.

Оксидирование сплава проводилось на установке электрохимической микроплазменной обработки, разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси, в базовых электролитах: БЭ1 (20 г/л KOH, 8 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 4 г/л NaF), БЭ2 (16 г/л KOH, 6,4 г/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3,2 г/л NaF) и модифицированных НЧ ШУ и НЧ кварца. НЧ вводились в электролиты в форме водных дисперсий, технологии получения которых были разработаны в Институте геологии КарНЦ РАН.

Морфология поверхности МДО-покрытий исследовалась на лазерном сканирующем 3D микроскопе (ЛСМ) VK-9700K (Keyence) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA 11 LSH (Tescan) с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy 350 (Oxford Instruments).

Согласно снимкам с ЛСМ, при МДО сплава МЛ10 в БЭ1 получается покрытие без пор (рис. 1а). При добавлении НЧ ШУ в БЭ1 в покрытии появляются поры размером до 10 мкм (рис. 1б).

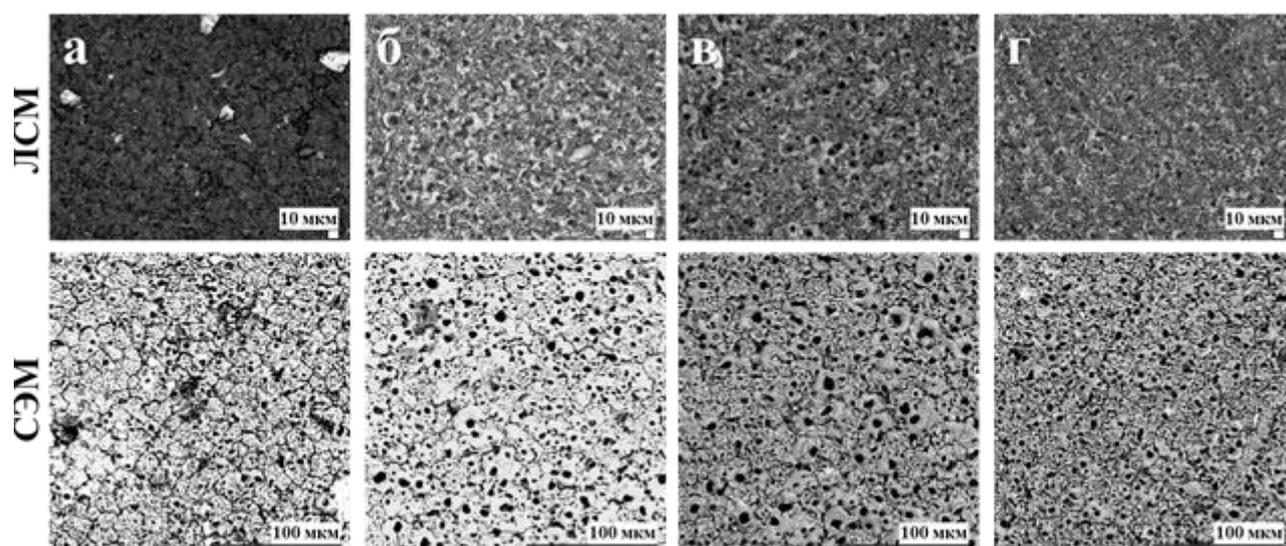


Рис. 1. Морфология керамических покрытий на сплаве МЛ10, полученных: а) в БЭ1, б) в БЭ1 с НЧ ШУ, в) в БЭ2, г) в БЭ2 с НЧ кварца

При рассмотрении покрытий на СЭМ, выявлено, что в покрытии, полученном в БЭ1 без добавления ШУ, поры присутствуют. Их размер варьируется от 1 до 10 мкм. При введении НЧ ШУ в БЭ1 наблюдается уменьшение количества мелких пор, присутствуют крупные до 10 мкм, что говорит об общем снижении пористости покрытия.

На снимках с ЛСМ покрытий на сплаве МЛ10, полученных в БЭ2 хорошо различимы крупные поры около 10 мкм в диаметре (рис. 1в). При добавлении НЧ кварца размер пор уменьшился как минимум вдвое (рис. 1г), но присутствуют и поры размером 10 мкм, но их количество значительно сократилось. При рассмотрении полученных покрытий методом СЭМ можно отметить, что, в отличие от покрытия с НЧ ШУ, мелкая пористость также присутствует в покрытии с НЧ кварца, но нет больших пор, присутствующих в по покрытии, полученном в БЭ2 без введения НЧ кварца. Толщина МДО-покрытия с кварцевыми НЧ снизилась на 5 мкм по сравнению с остальными исследованными покрытиями.

При сравнении покрытий, полученных в БЭ1 и БЭ2 без введённых НЧ ШУ или кварца (рис. 1а и б), можно отметить значительно увеличение пористости полученного в БЭ2 покрытия, что произошло при снижении концентрации солей и щелочи в электролите по сравнению с БЭ1.

Согласно полученным результатам можно отметить, что введение НЧ кварца и ШУ приводит к уменьшению пористости покрытия, но необходима корректировка концентраций составляющих электролита и наноразмерных добавок.

### Литература:

1. Елкин, Ф.М. Актуальные проблемы металловедения, производства и применения магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2007. № 1. С. 5-18.
2. Yang J., Blawert C., Lamaka S.V., et al. Corrosion protection properties of inhibitor containing hybrid PEO-epoxy coating on magnesium // Corrosion Science. 2018. V. 140. P. 99-110.
3. Nie X., Wang L., Konca E., Alpas A.T. Tribological behaviour of oxide/graphite composite coatings deposited using electrolytic plasma process // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 188. P. 207-213.
4. Боргардт Е.Д., Полуниин А.В., Ивашин П.В., Криштал М.М. Влияние добавки в электролит наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub> на состав и свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием магния // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2018. № 3. С. 6-13.
5. N.N. Rozhkova, A.A. Kovalchuk, A.S. Goryunov, A.G. Borisova, A.V. Osipov, A.O. Kucherik, S.S. Rozhkov. Thin film coatings from aqueous dispersion of graphene-based nanocarbon and its hybrids with metal nanoparticles // Coatings. 2022. – V. 12. N 5. P. 600.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках проекта №20-53-04013 и Госзадания КарНЦ РАН -FWME-0222-2019-0065 (№1022040400163-5-2.5.4;1.5.1).*

УДК 666.112.7

### КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДВУХФАЗНОГО СТЕКЛА СИСТЕМЫ Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO

Конон М.Ю., Анфимова И.Н., Семенова Е.А., Дикая Л.Ф., Антропова Т.В.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
marina-konon@mail.ru*

**Аннотация.** Изучено влияние длительности (24 – 144 ч) термообработки (при 550 °С) стекла системы Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-NiO, на кинетику его кислотного выщелачивания. Установлено, что скорость извлечения компонентов из стекла не зависит от условий термообработки.

**Ключевые слова:** система Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, фазовое разделение, выщелачивание, пористое стекло, NiO.

Введение в состав стекол оксидов переходных металлов, в частности никеля, придает стеклам интересные оптические, электрические и магнитные свойства. Стеклообразующая

оксидная натриевоборосиликатная (НБС) система, благодаря наличию двух стеклообразователей, сочетает в себе преимущества стабильности силикатного стекла и более высокую растворимость ионов переходных металлов боратного стекла, что делает их идеальной матрицей-основой для введения оксидов переходных металлов. Наличие на диаграмме состояния НБС системы обширной области несмешиваемости (ликвации) обуславливает возможность получения пористых стекол (ПС), применяющихся в сорбционных, мембранных и других технологиях [1]. Ранее были исследованы электрические и магнитные свойства стекла Ni-2 состава (мол. %, по анализу):  $7.23\text{Na}_2\text{O} \cdot 19.86\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 57.80\text{SiO}_2 \cdot 15.11\text{NiO}$ , термообработанного при  $550^\circ\text{C}$  в течение 144 ч [2]. Для НБС системы без добавок известно, что при содержании кремнезема менее 60 мол. % длительность изотермической выдержки, необходимой для достижения фазами ликвирующего стекла своих равновесных составов, уменьшается [1]. В случае стекла Ni-2 можно предположить, что выдержка в течение 144 ч при  $550^\circ\text{C}$  при содержании  $\text{SiO}_2$  (по анализу) 57.80 мол. % была избыточной. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению влияния длительности изотермической выдержки двухфазного стекла Ni-2 при  $550^\circ\text{C}$  на кинетику выщелачивания, по которой можно косвенно судить о составе химически нестойкой натриевоборатной фазы.

Стекло Ni-2 было синтезировано методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись молотое кварцевое стекло как источник  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Никель в шихту вводили в виде оксида никеля III ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ). Варку проводили в платиновом тигле при  $1490^\circ\text{C}$  в течение 2.5 ч с последующим отжигом при  $530^\circ\text{C}$  для снятия внутренних напряжений. Отожженное стекло было дополнительно термообработано при  $550^\circ\text{C}$  в течение 24-144 ч для инициации процесса фазового разделения. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Ni) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами  $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$  в 3М водном растворе HCl при кипячении. В течение кислотной проработки стекла через определенные промежутки времени (15 мин, 30 мин, 1 ч и далее через 1 ч) в аликвотных порциях (15 мл) обрабатывающего раствора определяли концентрации компонентов (с использованием методик, приведенных в [3, 4]). Общая длительность выщелачивания составила 5 ч. О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов ( $Q_{\text{exp}}$ ), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла ( $S_0$ ) за определенное время. Значения ( $Q_{\text{exp}}/S_0$ ) сопоставляли с теоретически возможным выходом ( $Q_{\text{calc}}/S_0$ ), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % и величины плотности ( $\text{г/см}^3$ ). Параметры порового пространства: пористость стекол ( $W$ , %) и объем пор ( $V$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) определяли весовым методом, отклонение при определении этих величин не превышало  $\pm 3\%$  и  $\pm 0.03 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

Установлено, что за выбранное время кислотной проработки кривые извлечения компонентов в выщелачивающий раствор не выходят на плато и не достигают максимального возможного выхода  $Q_{\text{calc}}/S_0$ , что может свидетельствовать либо о недостаточности выбранного времени проработки для завершения процесса выщелачивания, либо о том, что часть этих компонентов содержится в высококремнеземной фазе двухфазного стекла. Выход натрия за 5 ч составил 80-85%, бора – 74-80%, никеля 91-97 %. Длительность термообработки не влияет на скорость выщелачивания, кривые выхода всех компонентов имеют сходный характер и практически накладываются друг на друга (рис. 1), на основании чего можно сделать предположение о том, что составы фаз ликвирующего стекла достигли своих равновесных значений при минимальной продолжительности изотермической выдержки – 24 ч.

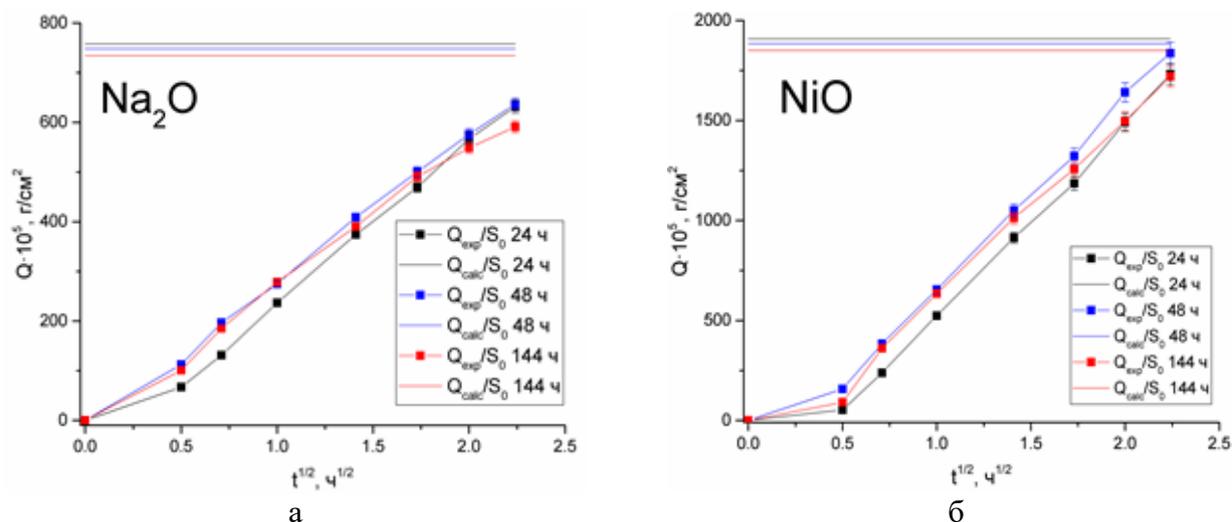


Рис. 1. Кинетические зависимости выхода компонентов стекла Ni-2 в выщелачивающий раствор для разной длительности термообработки при 550°C: (а) натрий, (б) никель.

Величины объема пор и пористости ПС практически не изменяются при увеличении длительности термообработки, и составляют 0.20-0.26 см<sup>3</sup>/г и 30-36%, соответственно. В ходе выщелачивания двухфазного стекла Ni-2, термообработанного по всем выбранным режимам, были получены ПС в виде пластин, не разрушающихся в ходе травления.

## Литература:

1. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 276 с.
2. Cizman A., Idczak K., Krupinski M., et. al. Comprehensive studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide // Applied Surface Science. 2021. V. 558. 149891.
3. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.
4. Konon M., Antropova T., Zolotov N., et. al. Chemical durability of the iron-containing sodium borosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. Vol. 584. 121519.

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

УДК 548.3

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ

*Ln<sub>3</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Ln = Nd, Eu, Gd) В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 30 – 1200 °С*

*Копылова Ю.О.<sup>1,2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Юхно В.А.<sup>2</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*yuliua.kopylova@gmail.com*

**Аннотация.** Боросиликаты *Ln<sub>3</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Ln = Eu, Gd, Nd)* по данным порошковой терморентгенографии стабильны до температур не менее 1050 °С, демонстрируют стабильное, близкое к изотропному, тепловое расширение. Объемный КТР уменьшается при увеличении радиуса РЗЭ от 27.2 (*Eu*) до 25.8 × 10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup> (*Nd*).

**Ключевые слова:** боросиликаты РЗЭ, кристаллохимия, термические свойства.

Неорганические боросиликатные соединения с редкоземельными элементами (РЗЭ) имеют высокое практическое значение вследствие их высокой термической и химической

стабильности и полезных люминесцентных свойств. Такие соединения также интересны тем, что их свойства меняются в зависимости от типов и соотношений редкоземельных элементов в их составе, что открывает большие возможности для обеспечения создания новых многофункциональных материалов для конкретных приложений.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза были получены боросиликаты  $Ln_3BSi_2O_{10}$  ( $Ln = Eu, Gd, Nd$ ). Ранее другими группами ученых были также синтезированы аналоги с другими РЗЭ:  $La, Ce, Pr, Sm, Tb, Dy$  (*Inorganic Crystal Structure Database* 2023). Несмотря на то, что структура  $Ln_3BSi_2O_{10}$  известна относительно давно, неизученным остается ряд свойств, таких как термическое расширение, люминесценция (на текущий момент имеются только данные о возможности использования  $Gd_3BSi_2O_{10}:Eu^{3+}$  в качестве красного люминофора [1]) и др. Впервые соединение данной группы  $Eu_3BSi_2O_{10}$  было получено и описано в 1996 году [2]. Соединения типа  $Ln_3BSi_2O_{10}$  кристаллизуются в пространственной группе  $Pbca$ , кристаллическая структура состоит из чередующихся вдоль оси  $c$  слоев изолированных групп  $BSiO_6$  (тетраэдр  $SiO_4$  и треугольник  $BO_3$ , соединенные через общую вершину) и тетраэдров  $SiO_4$ . Слои связаны через три кристаллографически независимых иона  $Ln^{3+}$  в различной координации (VIII, IX).

Для получения необходимых для исследования фаз использовался метод твердофазного синтеза. Полученные порошки были исследованы на воздухе методом рентгеновской дифракции на поликристаллах в интервале температур 30 – 1200 °С. Полученная зависимость параметров элементарной ячейки веществ от температуры практически линейная, структура демонстрирует стабильное, близкое к изотропному, тепловое расширение ( $\langle \alpha_{11} \rangle = 9.6$ ,  $\langle \alpha_{22} \rangle = 8.3$ ,  $\langle \alpha_{33} \rangle = 9.7$ ,  $\langle \alpha_v \rangle = 26.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения ( $\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )  $Ln_3BSi_2O_{10}$  ( $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{33}$  – компоненты тензора вдоль главной оси;  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_c$ , – КТР соответствующего параметра)

КТР	$Eu_3BSi_2O_{10}$	$Gd_3BSi_2O_{10}$	$Nd_3BSi_2O_{10}$
$\alpha_{11} = \alpha_a$	9.7(1)	9.3(2)	9.7(1)
$\alpha_{22} = \alpha_b$	8.5(1)	8.5(1)	8.0(1)
$\alpha_{33} = \alpha_c$	9.0(1)	9.2(2)	8.1(1)
$\alpha_v$	27.2(2)	27.0(5)	25.8(2)

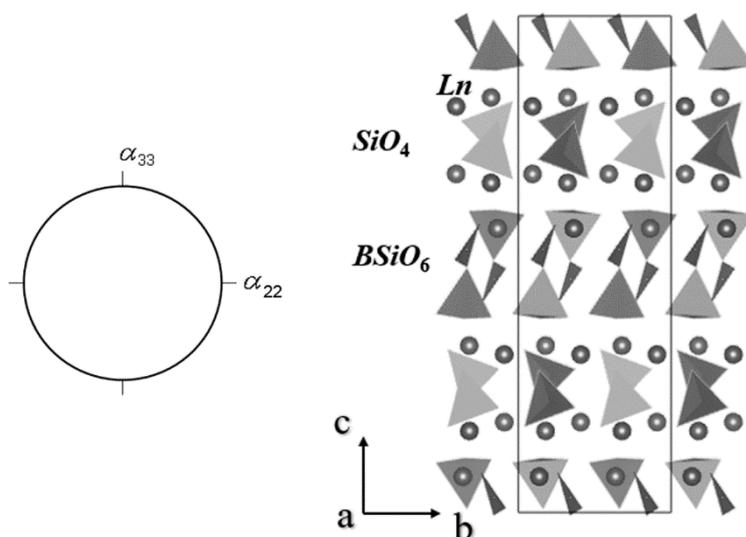


Рис. 1. Проекция фигуры тензора термического расширения и кристаллическая структура [2]  $Ln_3BSi_2O_{10}$

Средний объемный КТР ( $\alpha_v$ ) незначительно уменьшается с увеличением размера катиона от 27.3 для  $Eu_3BSi_2O_{10}$  и 26.9 для  $Gd_3BSi_2O_{10}$  до  $25.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для  $Nd_3BSi_2O_{10}$ . Соединения стабильны до температур не менее  $1050 \text{ } ^\circ\text{C}$ , далее распадаются в твердой фазе.

Также для данных соединений на сине-зеленом лазере (488 нм) были получены спектры фотолюминесценции.

### Литература:

- [1] Inoue M., Seki S., Uematsu K., Ishigaki T., Toda K., Sato M. Synthesis of  $Eu^{3+}$  doped novel borotungstate and borosilicate phosphors for White LEDs // J. of Alloy. Comp. 1996. V. 242 (1-2). P. 1-515.  
[2] Chi L., Chen H., Deng S., Zhuang H., Huang J. A New Europium Borosilicate,  $Eu_3BSi_2O_{10}$  // Acta Cryst. 1996. C52. P. 2385-2387.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-13-00317). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований» и «Оптических и лазерных методов исследования вещества» СПбГУ за осуществление инструментальных исследований.*

УДК 546.06

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ КАЛИЯ НА ПРОТОНЫ В СЛОИСТОМ ОКСИДЕ $K_4Nb_6O_{17}$

Кулагина А.В., Храмова А.Д., Силукоков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st094540@student.spbu.ru

**Аннотация.** В рамках работы была проведена серия экспериментов, посвященных протонированию щелочных образцов  $K_4Nb_6O_{17}$ , с целью разработки методики синтеза соединений состава  $H_2K_2Nb_6O_{17}$  и  $H_4Nb_6O_{17}$ , а также исследования степени протонирования от концентрации кислоты.

**Ключевые слова:** слоистые оксиды, ионный обмен, протонирование.

Структура слоистого оксида гексаниобата калия представляет из себя слои ниобий-кислородных октаэдров, между которыми располагаются катионы калия (рисунок 1). Ниобатные слои расположены вдоль кристаллографической оси  $b$ , упакованные в соответствии с орторомбическим типом элементарной ячейки. Пространственная группа:  $P2_21_2$ ; Параметры ячейки:  $a = 7.83 \text{ \AA}$ ,  $b = 33.21 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.46 \text{ \AA}$  [1].

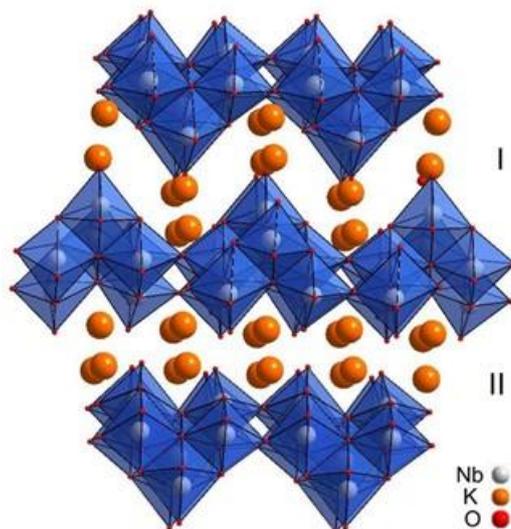
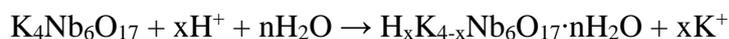


Рис. 1. Структура слоистого оксида  $K_4Nb_6O_{17}$

Характерной особенностью этой структуры является наличие двух типов межслоевого пространства, обозначенных I и II. Их разделение основано на разнице в ориентации ниобатных слоев. Исходя из этого оба пространства обладают разными химическими свойствами. Межслоевое пространство I подвергается интеркаляции (процесс внедрения каких-либо частиц в межслоевое пространство) молекул воды уже при контакте  $K_4Nb_6O_{17}$  с влажной атмосферой, в то время как межслоевое пространство II при обычных условиях не подвергается гидратации [2].

Структурные особенности межслоевых пространств, приводят к появлению различных свойств. I тип межслоевого пространства легко вступает в реакции ионного обмена с участием многовалентных катионов, в отличие от II типа, где замещение ионов  $K^+$  происходит преимущественно одновалентными катионами, такими как  $Li^+$ ,  $Na^+$ . Это также было подтверждено рядом других работ по исследованию способности  $K_4Nb_6O_{17}$  к ионному обмену с участием различных частиц: протонов, катионов металлов, органических катионов, координационных соединений, а также интеркаляции некоторых электронейтральных частиц, например, молекул воды [3], [4].

Исследуемый в данной работе процесс замещения щелочных катионов в межслоевом пространстве на протоны, называется протонированием, а полученные в результате формы называются протонированными. В общем виде можно представить этот процесс следующей реакцией:



Данная реакция протекает по обоим межслоевым пространствам, что позволяет получить протонированные формы как по одному из них ( $H_2K_2Nb_6O_{17}$ ), так и по обоим сразу ( $H_4Nb_6O_{17}$ ), получение разных протонированных форм образцов интересно для получения нанослоев, расщепленных по одному или обоим пространствам, так как данные формы могут иметь различные физико-химические свойства. В литературе можно столкнуться с противоречивыми данными о получении протонированных форм  $K_4Nb_6O_{17}$ , а также с недостаточным количеством информации по данной тематике. В связи с этим было решено исследовать процесс замещения ионов калия на протоны в слоистом оксиде  $K_4Nb_6O_{17}$  в различных условиях.

Источником протонов является соляная кислота HCl. Порошок исходной щелочной формы  $K_4Nb_6O_{17}$  помещался в пробирку, которую заполняли 10-кратным избытком кислоты. Далее пробирка с полученной суспензией ставилась на ротационный шейкер, где перемешивалась в течение 24 часов при 60 °С. Затем целевое вещество отфильтровывали, промывали водой и сушили при комнатной температуре в эксикаторе. Для получения соединений с разными степенями замещения катионов калия использовались растворы с различной концентрацией кислоты: 12 М, 10 М, 8 М, 5 М, 3 М, 1 М и 0,1 М, 0,01 М, 0,001 М.

Была получена зависимость степени протонирования от концентрации кислоты и времени. Контроль над результатами синтеза осуществлялся с использованием метода РФА, АЭС-ИСП, АЭС и ТГ.

### Литература:

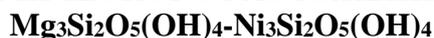
1. Bizeto M.A., Constantino V.R.L. Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate  $K_4Nb_6O_{17}$ . 2004. Vol. 39. P. 1729–1736.
2. Titanates H. et al. Study of Photocatalytic Activity of Layered Oxides : 2012. Vol. 82, № 4. P. 635–638.
3. Kinomura N., Muto F. Ion Exchange of  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . 1985. P. 2349–2351. Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions.
4. Un niobate de rubidium d'un type structural nouveau :  $Rb_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ . 1980. P. 83–89. Journal of Solid State Chemistry in 1980.

*Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы*

*исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

УДК 544.77.022.524+544.015.2+54.057

### **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ MgO-NiO-SiO<sub>2</sub> В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НАНОТРУБОК**



Кургузкина М.Е.<sup>1,2</sup>, Масленникова Т.П.<sup>1,2</sup>, Уголков В.Л.<sup>1</sup>, Гусаров В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова, Санкт-Петербург, Россия*

kotovamaria715@gmail.com

**Аннотация.** В данных материалах тезисов рассмотрены структурно-химические превращения в нанотрубчатых гидросиликатах составов  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ( $x \in [0, 1]$ ), полученных гидротермальным методом синтеза, при нагревании до 1100-1200 °С. Данные ТГ/ДСК позволили определить структурное содержание воды и температурную стабильность образцов гидросиликатов с хризотилоподобной структурой. Установлено, что термическая обработка при температуре около 700 °С вызывает полное дегидроксилирование образцов всех составов. Превращение дегидроксилированной фазы хризотила в фазу с форстеритоподобной структурой происходит в температурном диапазоне 800-1000 °С. Методом рентгеноструктурного анализа выявлено, что наночастицы оксида никеля постепенно выделяются на фоне фазы с форстеритоподобной структурой с увеличением содержания никеля в системе.

**Ключевые слова:** Гидросиликатные нанотрубки, Гидротермальный синтез, Термическое поведение, Дегидроксилирование.

Современная наука уже несколько десятилетий направлена в сторону развития нанотехнологий. Особый интерес представляют нанокпозиционные материалы, применимые в каталитических реакциях и в разделительных мембранах для жидких и воздушных сред. В качестве прекурсоров для производства композиционных катализаторов и мембран первапорационного назначения были выбраны неорганические нанотрубчатые магний-никелевые гидросиликаты. Гидросиликат магния  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила уникален благодаря своей структурной особенности и важным для практического применения свойствам. Гидросиликатные слоистые частицы при определенных условиях могут самопроизвольно сворачиваться из-за избытка энергии деформации и разницы в химическом составе на внешней и внутренней стороне слоя. Кроме того, на поверхности магнийсодержащей стороны слоя сконцентрированы полярные группы OH, что вызывает разницу поверхностной энергии между двумя сторонами слоя [1]. Как следствие, гидросиликат образует многостенные наносвитки. Высокая удельная площадь поверхности становится одним из результатов процесса многократного скручивания гидросиликатной частицы, что делает данный материал перспективным в адсорбционных процессах и для каталитических приложений. Одним из самых значимых свойств данного материала является его устойчивость к высоким температурам. Полученные химически стойкие композиционные материалы с включением небольшого количества наночастиц гидросиликата магния показали повышенную термическую устойчивость благодаря внедренным в полиамидную матрицу нанотрубкам [2]. Материалы на основе гидросиликата

никеля  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  со структурой хризотила продемонстрировали термическую стабильность и хорошую каталитическую активность в углекислотной конверсии метана [3].

Данная работа была направлена на исследование влияния химического состава и размерных параметров гидросиликатных наносвитков на характер изменений, происходящих в химическом и фазовом составе, морфологии частиц при термической обработке гидросиликатов на основе системы  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{-Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

В Институте химии силикатов хорошо отработан метод гидротермального синтеза нанотрубок со структурой хризотила [4, 5]. В данной работе для получения гидросиликатов составов  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ( $x \in [0, 1]$ ) в качестве исходных прекурсоров использовались соосажденные гидроксиды составов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$  ( $x \in [0, 1]$ ), которые смешивались с диоксидом кремния, в частности, для образца  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – с метасиликатом никеля  $\text{NiSiO}_3$  [4]. Средой для синтеза служил 0.38 М раствор гидроксида натрия. Суспензии обрабатывались в течении суток при температуре 350 °С (400 °С для Ni-гидросиликата [4]) и давлении около 70 МПа. После гидротермальной обработки образцы высушивались при 100 °С. Для определения химического состава продуктов гидротермальной обработки проводилось электронно-микроскопическое исследование. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился до и после термической обработки всех образцов. Морфологические особенности образцов исследовали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. ТГ/ДСК анализ проводили на спрессованных таблетках образцов массой около 20 мг, в интервале температур от 50 °С до 1100-1200 °С со скоростью 20 °С в минуту.

Синтезированные гидротермальной обработкой дисперсии силикагеля (метасиликата никеля для  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) и нанопластин  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$  образцы гидросиликатов имели беспримесный состав с некоторым расхождением в номинальной и полученной стехиометрии из-за различной скорости растворения исходных компонентов в процессе гидротермальной обработки. По данным рентгеноструктурного анализа было выявлено, что при замещении  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Ni}^{2+}$  кристаллическая структура фактически остается неизменной, об этом свидетельствуют дифрактограммы всех образцов с рефлексами характерными для фазы со структурой хризотила. Исследована морфология частиц, которые при повышенном содержании магния в образце представляют собой цилиндрические наносвитки с полым каналом внутри, однако же с увеличением содержания никеля в составе образцов наблюдается значительное уменьшение количества нанотубулярных частиц. При повышенном содержании никеля частиц имеют разнообразную морфологию, как нанотубулярную, так и конусообразную или пластинчатую, что связано с термодинамически обусловленным замедлением формирования наносвитков при  $x \geq 0.4$ . По данным ТГ/ДСК анализа в диапазоне 500-700 °С у всех образцов наблюдался широкий эндоэффект с потерей массы около 7-10 %, который был вызван дегидроксилированием гидросиликата. Данный эндоэффект у некоторых образцов расщепляется на две части, что объясняется перераспределением катионов вдоль наносвитка. Интенсивный экзоэффект в диапазоне 800-1000 °С, хорошо наблюдаемый для образцов с повышенным содержанием магния связан с кристаллизацией форстеритоподобной фазы, при этом чем больше содержание Ni, тем выше температура эффекта, а сам он становится менее интенсивным. В образце чистого гидросиликата никеля эффект полностью исчезает, и кристаллизация форстеритоподобной фазы не происходит совсем, вместо нее образуется фаза NiO, что подтверждается данными рентгенодифракционного анализа.

### Литература:

1. Sprynskyy M., NiedojadŁo J., Buszewski B. Structural features of natural and acids modified chrysotile nanotubes // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2011. V. 72. № 9. P. 1015-1026.
2. Gubanova G., Kononova S., Bronnikov S., et al. Nanocomposites based on aromatic polyamide-imide and magnesium hydrosilicate nanotubes // Journal of Macromolecular Science, Part B. 2014. V. 53. № 4. P. 555-567.
3. Sivaiah M.V., Petit S., Beaufort M.F., et al. Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllosilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V 140. P. 69-80.
4. Korytkova E.N., Pivovarova L.N., Drozdova I.A., Gusarov V.V. Synthesis of nanotubular nickel hydrosilicates and

nickel-magnesium hydrosilicates under hydrothermal conditions // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. № 6. P. 797-802.

5. Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N., et al. Synthesis of nanotubular  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  silicates at elevated temperatures and pressures // Inorganic Materials. 2005. V 41. № 7. P. 743-749.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).*

УДК 546.05

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО НИОБАТА $CsBa_2Nb_3O_{10}$

Курносенко С.А.<sup>1</sup>, Силуков О.И.<sup>1</sup>, Буров А.А.<sup>1</sup>, Бирюков Я.П.<sup>2</sup>, Зверева И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

st040572@student.spbu.ru

**Аннотация.** В работе описаны результаты исследования особенностей структуры и фотокаталитических свойств слоистого ниобата  $CsBa_2Nb_3O_{10}$ . Показано, что структура данного соединения отличается от аналогичных ниобатов, т.к. является разупорядоченной.

**Ключевые слова:** слоистые перовскитоподобные ниобаты, фотокатализ.

Сложные ниобаты вида  $AB_2Nb_3O_{10}$  ( $A = Na, K, Rb, Cs, H$ ;  $B = Ca, Sr, Ba, Pb$ ), относящиеся к классу слоистых перовскитоподобных оксидов, являются перспективными гетерогенными фотокатализаторами процессов генерации водорода и очистки водных сред от органических загрязнителей [1]. При этом наиболее подробно изучены в литературе соединения с  $B = Ca$  и  $Sr$ , в то время как их  $Ba$ -содержащие аналоги охарактеризованы относительно слабо.

Настоящая работа посвящена синтезу ниобата  $CsBa_2Nb_3O_{10}$ , изучению возможности его протонирования (замещения  $Cs$  на  $H$ ) и фотокаталитической активности в реакции выделения водорода из 1% (мол.) водного метанола. Для исследования полученных образцов были задействованы методы порошкового рентгенофазового анализа, уточнения структуры по Ритвельду, спектроскопии комбинационного рассеяния и диффузного отражения, атомно-эмиссионной спектроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и термогравиметрии.

В рамках работы ниобат  $CsBa_2Nb_3O_{10}$  впервые был синтезирован в однофазном беспримесном виде с использованием цезия и бария как в форме нитратов, так и в форме карбонатов. Было установлено, что, в отличие от  $Ca$ -,  $Sr$ - и  $Pb$ -содержащих аналогов, полученный ниобат не вступает в реакцию протонирования при обработке избытком неорганических кислот в различных условиях. Возможной причиной его химической инертности является частичное разупорядочение катионов цезия и бария между межслоевым пространством и слоем перовскита, препятствующее протеканию межслоевого ионного обмена. Оптическая ширина запрещенной зоны  $CsBa_2Nb_3O_{10}$  составляет 2.80 эВ, что соответствует длинноволновой границе поглощения 443 нм и, таким образом, потенциально позволяет задействовать видимый свет для осуществления фотокаталитических реакций, недоступный для  $Ca$ - и  $Sr$ -содержащих аналогов ( $E_g = 3.50$  и  $3.27$  эВ, соответственно). В реакции получения водорода под облучением ртутной лампой (125 Вт) ниобат  $CsBa_2Nb_3O_{10}$  проявляет фотокаталитическую активность ( $\omega = 53.6$  мкмоль/г·ч,  $\phi = 0.014\%$  без сокатализатора и  $\omega = 400$  мкмоль/г·ч,  $\phi = 0.10\%$  после модификации платиной), сопоставимую с ранее измеренной для  $Ca$ - и  $Sr$ -содержащих соединений, а под чисто видимым светом (425 нм, 100 Вт) водород выделяется лишь в

следовых количествах (до 0.8 мкмоль/г·ч). Химическая инертность ниобата  $\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , к сожалению, осложняет создание фотокатализаторов на его основе, поскольку, как было показано ранее, протонируемость и гидратируемость межслоевого пространства являются принципиальными факторами, определяющими фотокаталитическую активность ионообменных слоистых перовскитоподобных оксидов в реакциях получения водорода [1].

### Литература:

1. Rodionov I.A., Zvereva I.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85, № 3. P. 248–279.

*Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*  
*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00184-II).*

УДК 544

### ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЕ АДДИТИВНОЕ СПЕКАНИЕ $\text{LiZn}$ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Лысенко Е.Н., Николаев Е.В., Власов В.А., Суржигов А.П.

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*  
lysenkoe@tpu.ru

**Аннотация.** В работе проведены исследования структуры и свойств литий-цинковой ферритовой керамики, изготовленной аддитивным методом, основанном на экструзионном нанесении ферритовых образцов и последующего их нагрева высокоэнергетическим электронным пучком.

**Ключевые слова:** литий-цинковый феррит, аддитивное спекание, электронный пучок.

В последнее время бурно развиваются аддитивные технологии изготовления материалов, которые уже широко используются для изготовления изделий сложной формы из пластмасс, металлов и сплавов [1, 2]. Также существуют разработки 3D получения керамики с использованием лазерного нагрева, среди которых следует выделить получение керамики из карбида кремния, оксидов алюминия и титана. Однако, при таком способе нагрева высока вероятность трещинообразования из-за высоких термических градиентов. И при получении керамики сложного состава, особенно содержащей легколетучие компоненты, чрезвычайно трудно обеспечить заданный стехиометрический состав из-за высокой температуры обработки.

Альтернативой лазерному способу нагрева является нагрев электронными пучками, перспективность которого определяется отсутствием остаточных механических напряжений, вызываемых градиентом температур между охлажденными и горячими слоями, а также меньшим энергопотреблением. К настоящему времени нагрев с помощью электронных пучков был успешно использован при синтезе и спекании ферритов [3, 4]. Однако разработанные технологические приемы спекания ферритов не подходят для прямого их использования в аддитивной технологии получения керамических изделий, однако могут послужить основой для ее разработки.

Цель настоящей работы заключается в разработке аддитивного метода получения ферритовой керамики, основанного на экструзионном нанесении ферритовой пасты и

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

последующего нагрева высокоэнергетическим электронным пучком. В качестве объекта исследования выбран литий-цинковый феррит состава  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ , который широко используется в электронной технике и биомедицине.

Схема спекания ферритовой керамики включает следующие технологические цепочки: синтез ферритового порошка традиционным термическим нагревом, смешение исходных реактивов в необходимых пропорциях (феррит/ $\text{Vi}_2\text{O}_3$ /связка в весовом соотношении 78/2/20) в шаровой мельнице; получение ферритовой пасты; экструзионное нанесение ферритовой пасты на подложку и формирование образца в виде таблетки определенной толщины; спекание образцов в электронном пучке при 1100-1200 °С.

Для получения порошка литий-цинкового феррита использовались исходные реагенты: карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оксид цинка  $\text{ZnO}$ . Смесь исходных реагентов подвергалась механическому измельчению в течении 60 минут в шаровой планетарной мельнице. Затем проводился синтез ферритовых порошков при 900 °С в течении 240 минут в лабораторной печи. Синтезированные ферритовые порошки с добавкой оксида висмута были разделены на несколько партий с целью исследования влияния различных типов связующих на процесс спекания керамики. В качестве связующего для получения ферритовой пасты в работе использовались: поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), раствор этилцеллюлозы в терпинеоле (ЭЦТ).

Экструзионная печать пастой проводилась на принтере Voltera V-one. Принцип действия данного принтера основан на непрерывном поршневом дозировании материала через сопло с малым внутренним диаметром. Перемещение поршневого дозатора системой позиционирования по координатам, заданным цифровым файлом, позволял создавать рисунок на поверхности подложки.

Экспериментальные исследования по спеканию напечатанных ферритовых образцов электронно-пучковым нагревом (ЭПН) проводились на базе Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) с применением ускорительной техники ЭЛВ-6 (непрерывный пучок электронов). Энергия электронов на ускорителе составляла 1.4 МэВ. Плотность тока пучка электронов изменялась в пределах (25-30) мкА/см<sup>2</sup>, что обеспечивало нагрев образцов до температур 1100-1200 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ARLX'TRA с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Идентификация фаз осуществлялась с помощью базы данных порошков PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD). Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Температура Кюри ферритовой керамики исследовалась методом термогравиметрии с приложением внешнего магнитного поля на термическом анализаторе Netzsch STA 449C Jupiter. Удельная намагниченность насыщения измерялась с помощью индукционного магнитометра Н-04 при величине намагничивающего поля 4.7 кЭ. Отдельно были поставлены эксперименты по исследованию механизмов усадки образцов в процессе спекания при термическом нагреве методом дилатометрии на высокочувствительном дилатометре DIL 402С.

Методом дилатометрического анализа показано, что скорость и температура интенсивной усадки при спекании образцов зависит от концентрации вводимой легкоплавкой добавки в синтезированные ферритовые порошки перед их спеканием. При этом плотность ферритов увеличивается, а пористость уменьшается с увеличением содержания  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  в образцах.

Результаты по изготовлению образцов из ферритовых паст на основе различных связующих показали, что наилучшая плотность спеченной ферритовой керамики достигается в случае добавления в ферритовый порошок  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  в количестве 2 вес.% и связующего на основе этилцеллюлозы и терпинеола. Относительная плотность таких образцов составила 86.9%.

Рентгенофазовый анализ показал, что все спеченные образцы являются монофазным продуктом и соответствуют химической формуле литий-цинковой феррошпинели

исследуемого состава. Значения температуры Кюри и удельной намагниченности насыщения близки к литературным данным, полученным для LiZn ферритовой керамики.

### Литература:

1. Li N., Huang S., Zhang G., et al. Progress in additive manufacturing on new materials: A review // Journal of Materials Science & Technology. 2019. V. 35. P. 242-269.
2. Goll D., Schuller D., Martinek G., et al. Additive manufacturing of soft magnetic materials and components // Additive Manufacturing. 2019. V.27. P.428-439.
3. Лысенко Е.Н., Суржиков А.П., Малышев А.В., и др. Радиационно-термический метод получения литий-цинковой ферритовой керамики // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т.61. С. 69-75.
4. Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Malyshev A.V., et. al. Structural, electromagnetic, and dielectric properties of lithium-zinc ferrite ceramics sintered by pulsed electron beam heating // Ceramics International. 2017. V.43. P. 9778-9782.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-19-00183). Авторы выражают благодарность Голковскому М.Г. за предоставленную возможность и помощь в проведении исследований на ускорителе ЭЛВ-6.*

УДК 544

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$

Малышкин Д.А., Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Волкова Н.Е., Мазурин М.О., Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия  
dmitry.malyshkin@urfu.ru

**Аннотация.** Целью настоящей работы является детальное исследование фазовых переходов в системе  $\text{Ba}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Исследования были проведены с привлечением метода дифференциальной сканирующей калориметрии, высокотемпературного рентгеноструктурного и термогравиметрического анализа.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, содержание кислорода, дифференциальная сканирующая калориметрия, кристаллическая структура.

В настоящей работе для приготовления образцов  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-1$ , шаг 0.2) были использованы стандартный керамический и глицерин-нитратный методы. Установлено, что наиболее экспрессным и эффективным методом синтеза является глицерин-нитратный, который позволяет получить более мелкодисперсные порошки.

Фазовый состав полученных оксидов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония). В качестве метода определения элементного состава синтезированных образцов была использована сканирующая электронная микроскопия (TESCAN VEGA 3) с возможностью энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments UltimMax 40). Установлено, что в рамках погрешности метода состав всех полученных соединений соответствовал их химической формуле.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в различных атмосферах проводили на калориметре МНТС 96 (Setaram, Франция), оснащённом ДСК-датчиком. Газовую атмосферу вокруг образца контролировали продувкой калориметрической ячейки смесями сухого азота ( $p\text{O}_2 = 10^{-4.3}$  атм) и сухого воздуха, а парциальное давление кислорода на выходе измеряли внешним потенциометрическим кислородным датчиком. Газовые смеси готовили с помощью двух регуляторов расхода газа РРГ-12 (Элточприбор, Россия). Общий расход газа составлял  $100 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Калибровка ДСК-установки проводилась по теплотам и температурам плавления стандартных металлов высокой чистоты (Ga, In, Sn, Pb, Al).

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Для проведения ДСК-экспериментов внутрь датчика помещали два открытых (без крышек) платиновых тигля: один тигель заполняли исследуемым образцом, а другой –  $\alpha$ -оксидом алюминия высокой чистоты. Измерения проводились следующим образом. Образец выдерживали в течение 5 часов при 1273 К в постоянном потоке газа с определенным значением  $pO_2$ , затем медленно ( $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) охлаждали до комнатной температуры с последующей двухчасовой выдержкой при комнатной температуре. После этого образец медленно ( $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) нагревали до 1273 К в той же атмосфере. Каждую ДСК-кривую, полученную как описано выше, воспроизводили 2–3 раза. После этого при конечной температуре 1273 К меняли продувочную газовую смесь и повторяли всю процедуру, включая начальную 5-часовую изотермическую стадию, для получения ДСК-кривых при других парциальных давлениях кислорода.

Изменение содержания кислорода в образцах от температуры и  $pO_2$  определяли методом термогравиметрического (ТГ) анализа на установке DynTHERM LP-ST (Rubotherm, Германия). Указанная ТГ-установка была оснащена *in situ* датчиком кислорода, расположенным в непосредственной близости от образца. Парциальное давление кислорода задавали путем пропускания газовой смеси заданного состава. Для удаления следов влаги газ предварительно пропускали через трубку, заполненную прокаленными цеолитами. Измерения проводили по той же температурной программе, что и при ДСК-экспериментах. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии было определено с привлечением окислительно-восстановительного титрования и прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в термогравиметрической установке.

Кристаллическая структура исследуемых образцов была изучена методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа *in situ* на воздухе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Рентгеновские данные были получены в  $K\alpha$  излучении меди на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония), оснащенный высокотемпературной камерой НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) и блоком подачи газа для задания и контроля парциального давления кислорода в атмосфере над образцом. Съемку проводили как в статическом, так и динамическом режимах. В статическом режиме при каждой конкретной температуре и парциальном давлении кислорода образец выдерживали не менее 5 часов до получения дифрактограммы, профиль которой не менялся со временем. При этом точность поддержания  $T$  и  $pO_2$  составляла  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\pm 0.01$  в шкале  $\lg(pO_2/\text{атм})$  соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-03-2021-051/5)*

УДК 54.04+54.05

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА.**

Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Уголков В.Л., Коптелова Л.А., Акатов А.А.  
*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова, РАН, наб. Макарова, 2,  
Санкт-Петербург, 199034  
la\_mez@mail.ru*

**Аннотация.** Синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры, спеканием которых получены керамические композиты  $LaPO_4-(Al_2O_3, ZrO_2 \text{ или } Y_2O_3)$ , предлагаемые в качестве матриц для иммобилизации ВАО. Изучены их физико-химические и физико-механические свойства.

**Ключевые слова:** керамические композиты, микротвердость, теплопроводность, химическая стойкость

Керамические композиты на основе  $LaPO_4$  со структурой типа монацита

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

рассматриваются как керамические матричные материалы, предназначенные для длительного хранения кондиционированных радиоактивных отходов.

На основании отработанной методики золь-гель синтеза приготовлены наноразмерные порошки для дальнейшего получения композитов на основе систем  $\text{LaPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$  и  $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Данное исследование защищено патентом [1].

Керамические композиты получены путем ступенчатого спекания при 1000, 1200 и 1300°C в течение 24 ч и при 1600°C в течение 1 ч порошков-прекурсоров, предварительно прокаленных при 850°C. Измерены микротвердость по Виккерсу (табл. 1), теплопроводность (табл. 2) и изучена их химическая стойкость методом выщелачивания.

На рис. 1 представлены электронные снимки с излома таблетки керамических образцов (а)  $\text{LaPO}_4$ ; (б)  $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (в)  $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{Y}_2\text{O}_3$  и (г)  $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{ZrO}_2$  после спекания при 1300°C, 24 ч, демонстрирующие подавляющее влияние второго компонента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$ ) композита на рост зерен  $\text{LaPO}_4$ : добавки второго компонента (б–г) заметно подавляют рост зерен  $\text{LaPO}_4$ , делая их практически неразличимыми по величине. При этом спёк получается плотным, почти беспористым. Усредненная открытая пористость образцов составляла 3–5%.

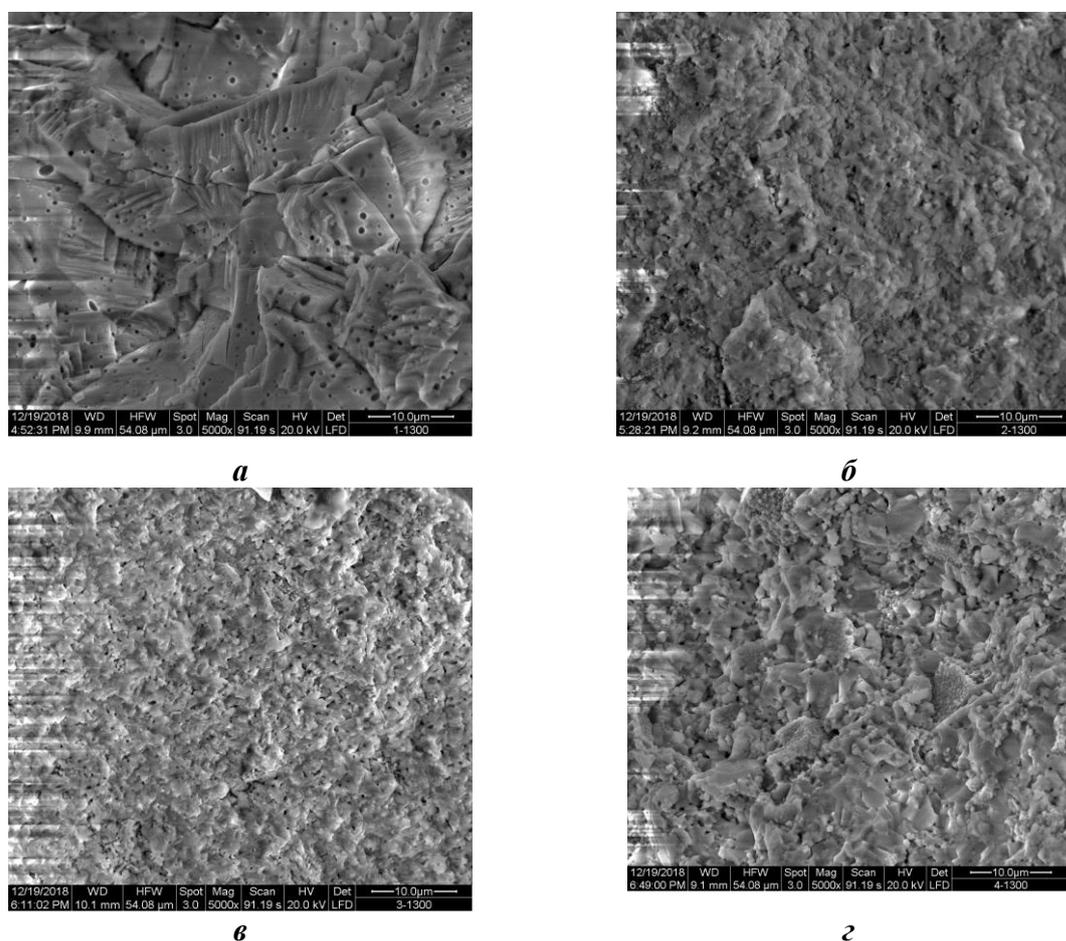


Рис. 1. Поверхность разрушения керамических образцов после спекания при 1300°C, 24 ч: (а)  $\text{LaPO}_4$ ; (б)  $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (в)  $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{Y}_2\text{O}_3$  и (г)  $0.8\text{LaPO}_4\text{-}0.2\text{ZrO}_2$  (СЭМ, FEI Quanta 200 (США))

Величины микротвердости у всех керамических образцов превышают имеющиеся в литературе немногочисленные данные для подобных систем, что связано, по-видимому, с особенностями синтеза порошков-прекурсоров.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов, спеченных при 1300 °С (24 ч) и 1600 °С (1 ч)

Керамический образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1	
	Температура спекания, °С	
	1300	1600
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$		
LaPO <sub>4</sub>	25.7	30.2
0.8LaPO <sub>4</sub> -0.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.8	31.4
0.5LaPO <sub>4</sub> -0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.8	32.2
0.3LaPO <sub>4</sub> -0.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.8	30.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$		
LaPO <sub>4</sub>	25.7	30.2
0.8LaPO <sub>4</sub> -0.2ZrO <sub>2</sub>	22.2	26.9
0.5LaPO <sub>4</sub> -0.5ZrO <sub>2</sub>	19.7	24.9
0.3LaPO <sub>4</sub> -0.7ZrO <sub>2</sub>	16.7	22.6
0.2LaPO <sub>4</sub> -0.8ZrO <sub>2</sub>	16.1	20.8
ZrO <sub>2</sub>	15.7	19.2
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$		
LaPO <sub>4</sub>	25.7	30.2
0.8LaPO <sub>4</sub> -0.2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.1	27.7
0.5LaPO <sub>4</sub> -0.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.8	27.1
0.3LaPO <sub>4</sub> -0.7Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.7	26.5
0.2LaPO <sub>4</sub> -0.8Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.2	26.1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.3	25.8

Как правило, фосфаты редкоземельных элементов со структурой типа монацита проявляют тенденцию к снижению теплопроводности при нагревании. На рис. 2 показаны температурные зависимости теплопроводности керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ , спеченных при 1300°С и измеренные в интервале температур 25–250. Как видно из данных рисунка, эта тенденция сохраняется и для композитов на основе монацита.

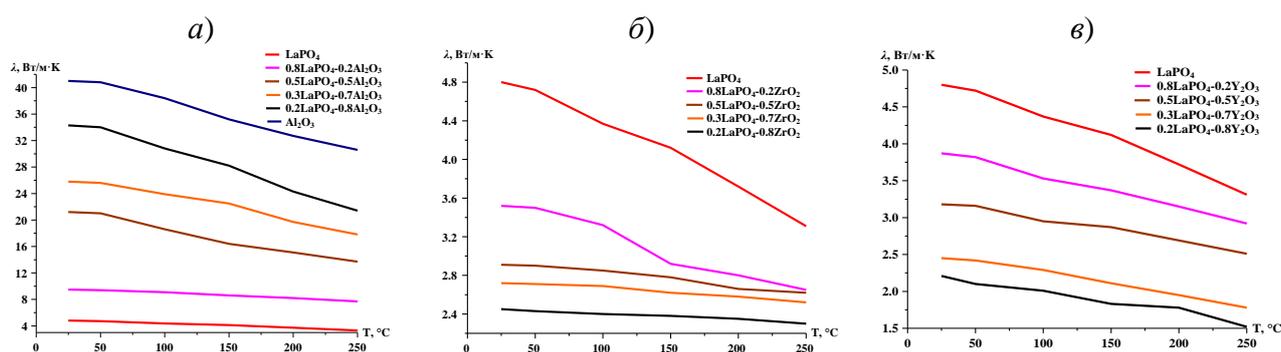


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности ( $\lambda$ ) керамических композитов  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$  и  $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ , спеченных при 1300°С.

На рис. 3 в качестве примера представлены зависимости скорости выщелачивания ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  от времени в дистиллированной воде из керамических образцов (матриц), показывающие низкие величины ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для керамики с оксидом циркония и  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) для керамики с оксидом иттрия).

а)

б)

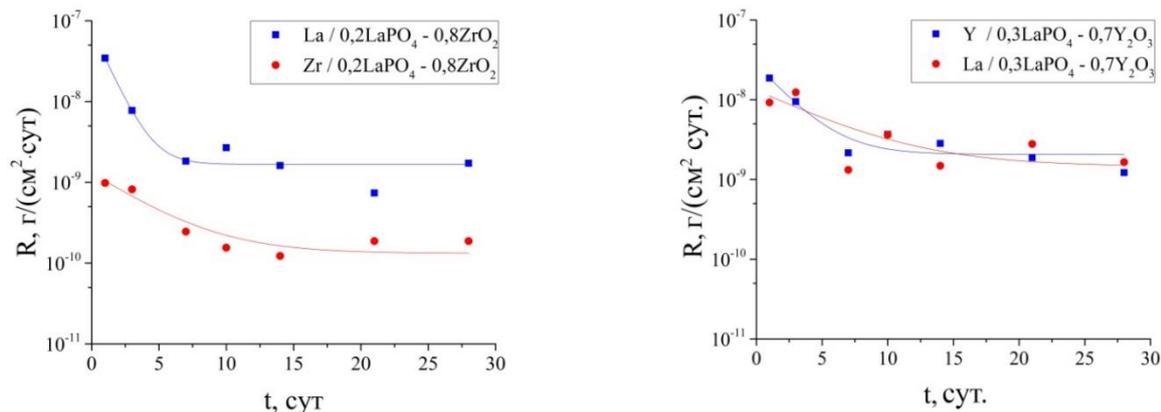


Рис. 3. Зависимости скорости выщелачивания ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  от времени в дистиллированной воде из керамических образцов (матриц): а)  $0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{ZrO}_2$ ; б)  $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Все эти свойства (высокая микротвердость, низкая теплопроводность и химическая стойкость) показывают перспективы применения рассмотренных материалов в качестве керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов, относящихся к группе актинидов/редкоземельных элементов, образующихся в высокоактивных отходах (ВАО).

### Литература:

1. Патент РФ на изобретение № 2791913 «Способ получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана», заявка № 2022108547, приоритет изобретения 29.03.2022 г., зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 14 марта 2023 г., патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Масленникова Т.П., Кручинина И.Ю., Любимцев А.С., Акатов А.А.

*Исследование выполнено по бюджетной программе ИХС РАН при поддержке  
Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект 0081-2022-0008)*

УДК 544

## ПОДХОДЫ К РЕГУЛИРОВАНИЮ ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ $\text{Cr-SnO}_2$ МЕТОДОМ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Подурец А.А., Бондаренко И.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А.,  
Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*  
anastasiia.podurets@gmail.com

**Аннотация.** Предложен подход к регулированию формы наночастиц  $\text{Cr-SnO}_2$  методом ориентированного присоединения, основанный на применении гидротермальных условий обработки и регулировании концентрации допанта.

**Ключевые слова:**  $\text{SnO}_2$ , допирование, хром, ориентированное присоединение, DFT.

Общемировая тенденция ухудшения качества воды в 21 веке представляет собой серьезную проблему для стабильности водных ресурсов и представляет серьезную угрозу для здоровья человека и баланса экосистемы. Одним из перспективных методов безотходной очистки вод является фотокатализ, в ходе которого происходит окисление органических загрязнителей под воздействием видимого излучения в присутствии полупроводниковых наночастиц, в том числе на основе  $\text{SnO}_2$ , допированного ионами 3d элементов. Для повышения фотокаталитической активности перспективным является направленное регулирование состава поверхности наночастиц, приводящее к промотированию

формирования активированного комплекса загрязнитель-поверхность, облегчающего процесс фотокаталитической деградации. Этого можно достичь путем изменения формы наночастиц за счет инициирования активно изучаемого в настоящее время для  $\text{SnO}_2$  процесса формирования наночастиц по механизму ориентированного присоединения (ОП).

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза на протекание процесса ОП, а также на морфологические и структурные параметры наночастиц  $\text{Cr-SnO}_2$ .

Для этого методом осаждения были получены наночастицы  $\text{Cr-SnO}_2$ , выступающий в качестве исходных структурных блоков, инициирование процесса ориентированного присоединения проводили с использованием пост-синтетической гидротермальной обработки предварительно полученной суспензии. Концентрации допанта составляла 11 и 33 мол. %. По данным РФА все полученные образцы представляют собой основную фазу  $\text{SnO}_2$  (PDF 00-041-1445) без дополнительных примесей. Исходя из данных ПЭМ и значений удельной площади поверхности  $S_{\text{уд}}$  допированные наночастицы обладают различной формой. Диаметр наносфер, полученных методом осаждения, не превышает 5 нм, в то же время синтез с применением ГТО способствует формированию кубических наночастиц. Разработан оригинальный расчетный подход по определению оптимальных положений замещения и оценки взаимодействия исходных структурных блоков на основе квантово-химических расчётов методом DFT, с учетом концентрации допанта.

Изучен процесс ОП, установлено, что на взаимодействие граней частиц оказывает влияние положение допанта и состав реакционной среды, путем регулирования этих параметров процесс ОП может быть реализован через различные механизмы, а варьирование концентрации допанта позволяет регулировать количество дефектов, в том числе кислородных вакансий.

*Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.*

УДК 544.016.2 + 544.344.015.032.1.032.4

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМИНАТОВ ( $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x$ ) $_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Попова В.Ф.<sup>1</sup>, Тугова Е.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
popova-ihs@mail.ru

**Аннотация.** Данная работа посвящена исследованию термической устойчивости сложных алюминатов ( $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x$ ) $_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , относящихся к фазам Руддлессдена-Поппера. Оксиды ( $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x$ ) $_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , как и индивидуальные соединения  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  плавятся инконгруэнтно. Характер плавления и состав продуктов разложения не зависят от среды (воздух или аргон).

**Ключевые слова:** сложные алюминаты ( $\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x$ ) $_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , термическая устойчивость.

В связи с развитием новых направлений в различных областях промышленности возрос интерес к материалам, устойчивым к действию высоких температур. Большой интерес представляют перовскитоподобные слоистые соединения с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La-Ho}$ ), кристаллизующиеся в структурном типе  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Установлено, что синтез вышеуказанных сложных алюминатов является многостадийным процессом и проходит через образование промежуточных соединений, состав и структура которых меняется в ряду лантаноидов  $\text{La-Ho}$  [1, 2]. В данной работе в интервале температур

1100-1900°C рассматривается термическая устойчивость сложных оксидов  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$  крайними членами которого являются соединения  $La_2SrAl_2O_7$  и  $Ho_2SrAl_2O_7$  с различным механизмом образования и плавления.

Синтез сложных перовскитоподобных соединений  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$  во всем концентрационном интервале составов проводили методом твердофазных химических реакций. При этом использовались  $SrCO_3$  квалификации осч,  $Ln_2O_3$  с содержанием 99,99% основного вещества и  $Al_2O_3$  марки осч. Термообработка смесей, состоящих из смеси оксидов и карбоната стронция в соотношениях, отвечающих стехиометрии фаз состава  $(1-x)La_2SrAl_2O_7 - x Ho_2SrAl_2O_7$  ( $0 < x < 1$ ), при температурах 1000 – 1500°C и выдержках 1-24 час, не привела к получению однофазного целевого продукта. Формирование однофазных образцов  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$  фиксировалось при термической обработке при 1530°C в течение 30 ч. На основании рентгенофазового анализа установлено, что все максимумы соответствуют рефлексам структурного типа  $Sr_3Ti_2O_7$ , в котором кристаллизуются сложные алюминаты  $Ln_2SrAl_2O_7$ . Аддитивный характер изменения параметров элементарной ячейки образцов показывает на образование непрерывного ряда твердых растворов  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ . Экспериментально методом отжига и закалки определено, что сложные алюминаты  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$  устойчивы до температур инконгруэнтного плавления. Анализ дифрактограмм образцов, закаленных с использованием высокотемпературного микроскопа (воздух) и печи Галахова (аргон), в интервале температур 1700-1900°C показал, что  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$  плавятся с разложением. Сравнение результатов термического поведения алюминатов  $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$  при высоких температурах в различных средах (воздух, аргон) показало одинаковый характер плавления и фазовый состав продуктов разложения.

### Литература:

1. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Зверева И.А., и др. Фазовые равновесия в системе  $LaAlO_3 - LaSrAlO_4$  // Физика и химия стекла. 2004. Т.30. №6. С. 766-770.
2. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Исаева А.С., и др. Фазовые равновесия в системе  $Ho_2O_3 - SrAl_2O_4$  // Физика и химия стекла. 2007. Т.33. №5. С. 686-690.

УДК 535.3; 543.4;549.5

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИНКА

Саратовский А.С.<sup>1,2</sup>, Гирсова М.А.<sup>1</sup>, Евстропьев С.К.<sup>2</sup>, Антропова Т.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
saratovskija@inbox.ru

**Аннотация.** Осуществлен синтез фотоактивных нанокристаллов ZnO в пористых стеклах, генерирующих синглетный кислород под действием УФ излучения. Структура и свойства композитов исследованы методами оптической спектроскопии, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа.

**Ключевые слова:** оксид цинка; кристалл; фотокатализ.

Известно, что фотокаталитические свойства оксидных полупроводниковых материалов связаны с фотогенерацией химически активных форм кислорода под действием внешнего излучения [1]. Использование пористой матрицы позволяет формировать наночастицы меньших размеров, что может приводить к увеличению удельной площади поверхности и позволяет синтезировать более эффективные фотокаталитические материалы.

В качестве матрицы для композита использовалось силикатное нанопористое стекло (НПС), обладающее общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор 73 м<sup>2</sup>/г и средним

диаметром пор 25 нм. Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили методом его пропитки водными растворами нитрата цинка. Для оценки фотокаталитической активности пористое стекло с ZnO помещали в кварцевую кювету с раствором красителя и подвергали УФ облучению лампой с длиной волны излучения 365 нм.

Плотность мощности УФ излучения составляла 0.26 Вт/см<sup>2</sup>. Спектры поглощения были измерены в диапазоне длин волн 200–800 нм при использовании спектрофотометра СФ 2000. Для изучения структуры кристаллов ZnO и химического состава стекол с ZnO применялся рентгенофазовый метод (дифрактометр Rigaku Ultima IV) и сканирующая электронная микроскопия (VEGA3 TESCAN). Согласно данным рентгенофазового анализа в пористой матрице был получен оксид цинка с фазой цинкита. Сканирующая электронная микроскопия подтвердила наличие оксида цинка во всех образцах, а также показала, что в порах он распределен относительно равномерно. Для исследования фотокаталитической активности оксида цинка была использована стандартная методика по обесцвечиванию водного раствора красителя, в частности, Chicago Sky Blue, ранее использовавшегося как модель загрязняющего вещества в воде в работе [2]. Установлено, что синтезированные материалы обладают способностью к фотохимическому разложению органического красителя из водных растворов при УФ облучении при отсутствии процессов адсорбции.

### Литература:

1. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С. Фотодеструкция поливинилпирролидона в водных растворах нитратов металлов // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 11. С. 1740–1746.
2. Саратовский А.С. Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В. Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “Пористое стекло-ZnO-Ag” и нанопорошка ZnO-Ag // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 16–26.

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

УДК 666.11.01

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДОМ КАЛЬЦИЯ

Северенков И.А.<sup>1</sup>, Устюгова Е.В.<sup>1</sup>, Зайчук Т.В.<sup>1</sup>, Спиридонов Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», Обнинск, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ivan-severenkov@mail.ru

**Аннотация.** Рассмотрено влияние CaF<sub>2</sub> на кристаллизацию стекол стронцийалюмосиликатного состава. Методами сканирующей электронной микроскопии и РФА изучено влияние количества модификатора на формирование кристаллической структуры стекол.

**Ключевые слова:** стронцийалюмосиликатные стекла, фторид кальция, кристаллизация.

Развитие радиоэлектронной техники, происходящее в последние годы, требует совершенствования имеющихся на вооружение материалов, а также разработки и внедрения широкого спектра новых, обладающих совершенно иными физико-химическими, механическими, термическими и диэлектрическими свойствами [1-2].

Применяемые в настоящее время радиопрозрачные материалы, такие как литий- и магнийалюмосиликатные, обладают недостаточным уровнем радиотехнических характеристик при температурах выше 900 °С, что накладывает ограничения на их использование.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

В связи с этим возросла актуальность исследования и разработки новых радиопрозрачных материалов. Среди которых особенно выделяются стеклокристаллические материалы на основе стекол в стронцийалюмосиликатной системе (SAS) [3]. Однако известные составы стекол имеют технологические ограничения из-за высокой температуры синтеза, более 1600 °С.

В настоящей работе предложена модификация SAS стекла путем контролируемого введения фторида кальция ( $\text{CaF}_2$ ) в качестве модифицирующей добавки, не оказывающей влияния на конечный фазовый состав стеклокристаллического материала. Изучено влияние  $\text{CaF}_2$  на кристаллизацию стекол стронцийалюмосиликатной системы.

Синтез образцов стекол базового состава и составов с содержанием модифицирующей добавки от 1 до 4 масс. % (таблица 1) выполняли в лабораторных электрических печах при температуре 1560 °С с выдержкой 2 часа.

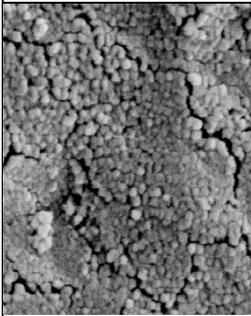
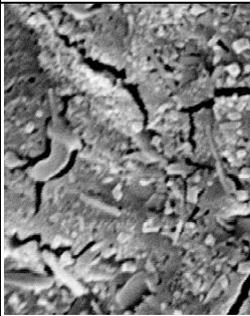
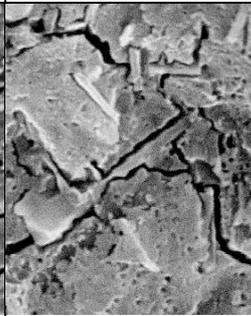
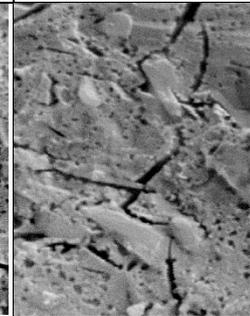
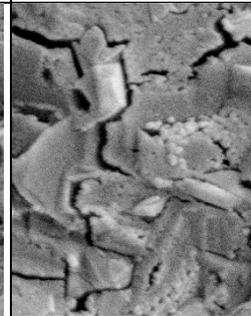
Таблица 1. Составы экспериментальных стекол

Компоненты	Базовый состав, масс. %	Составы с модифицирующей добавкой, масс. %			
		1	2	3	4
$\text{SiO}_2$	36,8	36,4	36,1	35,7	35,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	31,3	31,0	30,7	30,4	30,1
$\text{SrO}$	22,1	21,9	21,7	21,5	21,3
$\text{TiO}_2$	9,8	9,7	9,6	9,5	9,4
$\text{CaF}_2$	-	1	2	3	4

Используя метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех экспериментальных стекол были определены характеристические температуры кристаллизации и установлено, что с увеличением количества фторида кальция вводимого в состав стекла наблюдается снижение температуры стеклования ( $T_g$ ), а также смещение экзотермических пиков ( $T_k$ ) в область низких температур, в сравнении с базовым составом. Кроме того, наблюдалось значительное снижение температуры плавления материала при использовании  $\text{CaF}_2$  1 масс%.

Для изучения кристаллических структур (таблица 2), формируемых в материале, был применен метод сканирующей электронной микроскопии. Исследование проводилось на предварительно закристаллизованных образцах. Ситаллизация проводилась по следующему режиму:  $T_1 = 760$  °С,  $\tau_1=1$  ч;  $T_2 = 1080$  °С,  $\tau_1=1$  ч;  $v= 100$  °С/ч.

Таблица 2. Результаты микроструктурного анализа

Базовый состав	Стекла с модифицирующей добавкой, масс. %			
	1	2	3	4
				

Снимки микроструктуры образцов подтверждают данные, полученные методом ДСК, что увеличение количества фторида кальция снижает температуру кристаллизации стронцийалюмосиликатных стекол. Можно наблюдать, что с увеличением количества

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

модификатора увеличивается размеры кристаллитов, причем у базового состава, из-за недостаточной температуры ситаллизации, наблюдается начальный этап образования кристаллических фаз.

Кроме того, методом рентгеноспектрального структурного анализа получилось установить содержание  $F$  в исследуемых образцах (таблица 3).

Таблица 3. Содержание фтора

№ образца	1	2	3	4
Содержание F, масс. %	0,49	0,75	1,03	1,26

Как видно из полученных данных, что значительное количество фтора осталось в системе, несмотря на высокий показатель уноса во время варки, для данного элемента.

Методом рентгенофазового анализа получилось установить, что для всех образцов, не зависимо от концентрации модифицирующей добавки, основными кристаллическими фазами являются: стронциевый анортит, тиалит и рутил. Из чего можно сделать выводы, что фторид кальция, в данных концентрациях, не оказывает значительного влияния на фазовый состав исследуемых стекол.

Таким образом, экспериментально показано, что использование  $CaF_2$  в качестве модифицирующей добавки улучшает кристаллизационной способности стекол стронцийалюмосиликатного состава, причем с увеличением концентрации добавки снижется температура ситаллизации. Но в тоже время, увеличение количества фторида кальция ведет к снижению рабочей температуры материала.

### Литература:

1. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Дмитриев А.В. Состояние работ в области синтеза радиопрозрачных материалов и перспективы создания новых композиций с улучшенными радиотехническими характеристиками. //Конструкции из композиционных материалов, 2008, №2, стр.45-53
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 16–21.

УДК 544.332.2.031

### ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $RCoO_{3-\delta}$

Середа В.В., Цветков Д.С., Середа А.В., Яговитин Р.Е., Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия  
vladimir.sereda@urfu.ru

**Аннотация.** С помощью метода восстановления образцов в установке для проведения синхронных термогравиметрических и калориметрических измерений (ТГ-ДСК) исследованы стандартные энтальпии образования ряда перовскитоподобных кобальтитов редкоземельных элементов.

**Ключевые слова:** перовскиты, энтальпия образования, экспериментальная калориметрия.

Перовскитоподобные кобальтиты редкоземельных элементов  $RCoO_{3-\delta}$  активно исследуются на протяжении более полувека. Нетривиальность и уникальность магнитных и электрических свойств этих оксидов приводят не только к тому, что  $RCoO_{3-\delta}$  и соединениям на их основе постоянно находят новые потенциальные области применения, но и к

периодическому пересмотру предыдущих экспериментальных результатов и физико-химических моделей, описывающих их различные свойства. К настоящему времени накоплен достаточно большой массив экспериментальных термодинамических данных для многих  $R\text{CoO}_{3-\delta}$ . Тем не менее, литературные данные по теплоемкости и энтальпии образования зачастую не согласуются между собой и нуждаются в переоценке, опубликованная систематизация термодинамических данных для ряда  $R\text{CoO}_{3-\delta}$  страдает от методических недостатков, и для некоторых  $R\text{CoO}_{3-\delta}$  (например, с  $R = Y$ ) не обнаружено опубликованных термодинамических исследований.

В настоящей работе с помощью глицерин-нитратного метода с последующими многократными отжигами в атмосфере воздуха (для  $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) и кислорода (для  $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ ) при температурах до 1573 К синтезирован ряд кобальтитов редкоземельных элементов  $R\text{CoO}_{3-\delta}$ . Однофазность образцов подтверждена рентгенофазовым анализом (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, излучение  $\text{Cu K}\alpha$ ). Полученные сложные оксиды были восстановлены в токе водорода (60% об.  $\text{H}_2$  в  $\text{N}_2$ ) при 933.48 К в установке для проведения синхронных термогравиметрических и калориметрических измерений (ТГ-ДСК) Setaram Sensys 830, в результате чего одновременно определена кислородная нестехиометрия и энтальпия восстановления при 933.48 К для  $R\text{CoO}_{3-\delta}$ . Для расчета энтальпии восстановления при 298.15 К и последующего вычисления стандартной энтальпии образования  $R\text{CoO}_{3-\delta}$  при 298.15 К проведены дополнительные измерения инкрементов энтальпии  $R\text{CoO}_{3-\delta}$  с использованием дроп-калориметра Setaram МНТС 96. Полученные сведения позволили выбрать из имеющихся в литературе наиболее достоверные массивы данных по теплоемкости  $R\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $R = \text{La}-\text{Ho}$ ), а также впервые установить температурную зависимость теплоемкости  $\text{YCoO}_{3-\delta}$ .

В качестве одного из основных результатов, отметим, что определенные в работе значения стандартной энтальпии реакции образования из простых оксидов при 298.15 К,  $0.5\text{R}_2\text{O}_3 (\text{тв}) + \text{CoO} (\text{тв}) + 0.25\text{O}_2 (\text{г}) = R\text{CoO}_3 (\text{тв})$ , зависят от фактора толерантности Гольдшмидта  $t$  практически линейно, как  $(361.5-481.0t)$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что говорит о большей термодинамической стабильности  $R\text{CoO}_{3-\delta}$  с катионами  $R^{3+}$  большего радиуса.

Экспериментальные подробности и прочие результаты будут изложены в докладе.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение No. 075-03-2021-051/5).*

УДК 546.62: 535.373.1

### СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\gamma$ -ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА

Ахмадуллина Н.С.<sup>1</sup>, Ищенко А.В.<sup>2</sup>, Скворцова Л.Г.<sup>1,3</sup>, Пастухов Д.А.<sup>2</sup>, Сиротинкин В.П.<sup>1</sup>, Шишилов О.Н.<sup>3</sup>, Каргин Ю.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 49

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86  
SkvortsovaL98@mail.ru

**Аннотация.** В работе были получены и охарактеризованы образцы  $\gamma$ -алона ( $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ), легированного ионами марганца в диапазоне от 0.01 ат. % до 5.0 ат. % (относительно Al). Согласно данным РФА, при содержании марганца в 0.5 ат. % и выше полученные образцы представляют собой чистые  $\gamma$ -алоны с небольшой (в пределах 3 об. %) примесью AlN. Данные РФЭС подтверждают образование  $\gamma$ -алонов, однако зарядовое состояние марганца

определить не удастся, поскольку ионы марганца, по всей видимости, локализируются в объеме кристаллитов. В спектрах импульсной катодолюминесценции образцов наблюдается широкая полоса в области 570-650 нм с максимумом около 600 нм. Положение полосы позволяет предположить для марганца зарядовое состояние  $Mn^{4+}$ , таким образом, полученные образцы представляют собой первые люминофоры типа  $AlON:Mn^{4+}$ . Интенсивность полосы демонстрирует зависимость от содержания марганца в образце с четко выраженным максимумом при содержании в 0.2 ат. %.

**Ключевые слова:** оксонитрид, алюминий, люминофор, марганец

Оксонитрид алюминия  $Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{(8-3x)}O_{(32-x)}N_x$  (ALON, алон) – твердый раствор со структурой шпинели с широкой областью гомогенности, – привлекает внимание исследователей как материал с выдающимися физико-механическими свойствами и высокой термической и химической стабильностью [1,2]. Среди множества применений оксонитрида алюминия особо можно выделить два – получение прозрачной керамики (в т.ч. для прозрачной брони) [3] и использование в качестве матрицы люминофоров для производства светодиодов, в том числе светодиодов белого света (WLED – white light-emitting diodes) [4]. На основе ALON могут быть получены люминофоры с эмиссионными характеристиками в широком спектральном диапазоне. Для этого, как правило,  $\gamma$ -ALON ( $Al_5O_6N$ ) легируется ионами редкоземельных металлов [5], однако люминофоры зелёного света могут быть получены легированием  $\gamma$ -алона ионами  $Mn^{2+}$  [6]. Преимуществами таких люминофоров являются узкая полоса испускания, низкое термическое тушение люминесценции, а также снижение стоимости в сравнении с аналогами, легированными редкоземельными металлами. В представляемой работе нами изучены особенности процесса формирования, структуры и оптических свойства  $\gamma$ -алона, легированного ионами марганца в широком диапазоне концентраций – от 0.01 ат. % до 5.0 ат. % (относительно Al).

Традиционно легированные  $\gamma$ -алоны получают высокотемпературным обжигом смесей оксида и нитрида алюминия и оксидов, гидроксидов или карбонатов соответствующих металлов. Нами был использован иной подход, основанный на использовании в синтезе оксида алюминия, приготовленного золь-гель методом и легированного на стадии получения. Для этого изопророксид алюминия  $Al(iPrO)_3$  подвергается контролируемому гидролизу в смеси изопропанол-вода, содержащей растворённый  $Mn(OAc)_2$ . Полученный после обжига на воздухе при 900°C порошок легированного  $Al_2O_3$  смешивался с порошком AlN, смесь подвергалась обжигу в токе  $N_2$  под давлением в 1 атм. при 1750°C в течение 2 часов.

Полученные образцы были охарактеризованы методом РФА, результаты приведены на рис. 1 и обобщены в табл. 1. Согласно полученным данным, образцы с содержанием марганца 0.5 ат. % и более (до 5.0 ат. %) представляют собой практически однофазные  $\gamma$ -алоны с небольшой (в пределах 3-5 об. %) примесью исходного нитрида алюминия. В образцах с содержанием марганца от 0.01 ат. % до 0.2 ат. %  $\gamma$ -алон также является основной фазой, однако в качестве минорных фаз присутствует оксид алюминия в двух формах, одна из которых идентифицируется как корунд, а вторая представляет собой гипотетическую (не подтверждена однозначно) форму, образование которой ранее наблюдали в условиях высокотемпературного восстановления [7].

Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{AlON:Mn}$

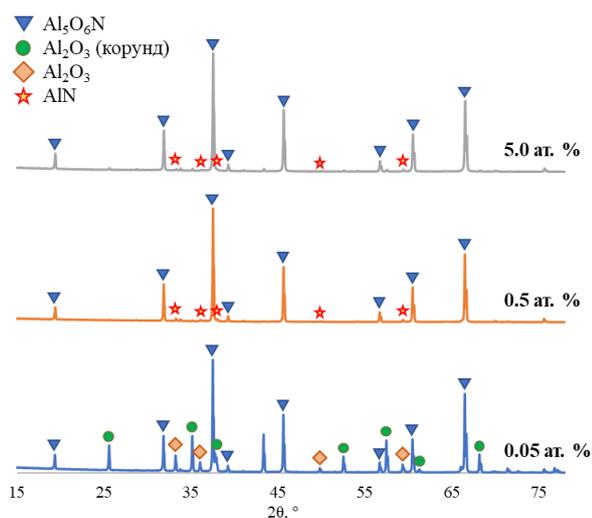


Таблица 1. Данные РФА для образцов  $\text{AlON:Mn}$

Содержание Mn, ат. %	Основная фаза	Минорные фазы
0.01	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$
0.05	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
0.1	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , AlN (примесь)
0.2	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , AlN (примесь)
0.5	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	AlN (примесь)
1.0	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	AlN (примесь)
2.5	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	AlN (примесь)
5.0	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	AlN (примесь)

Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров полученных образцов были выполнены на спектрометре РН1 5000 VersaProbe (Physical Electronics) На рис. 2 представлены обзорные РФЭС спектры порошка оксинитрида алюминия. Поверхностные спектры (глубина анализа не превышает 4 нм) показывают присутствие алюминия, кислорода и азота, образцы имеют однородный состав по поверхности, который может быть определен как  $\text{Al}_{8,6}\text{O}_{14,2}\text{N}$ . Отмечается отсутствие сигнала от марганца, что говорит о преимущественном расположении атомов Mn в глубине кристаллитов, а не на поверхности или в приповерхностных слоях.

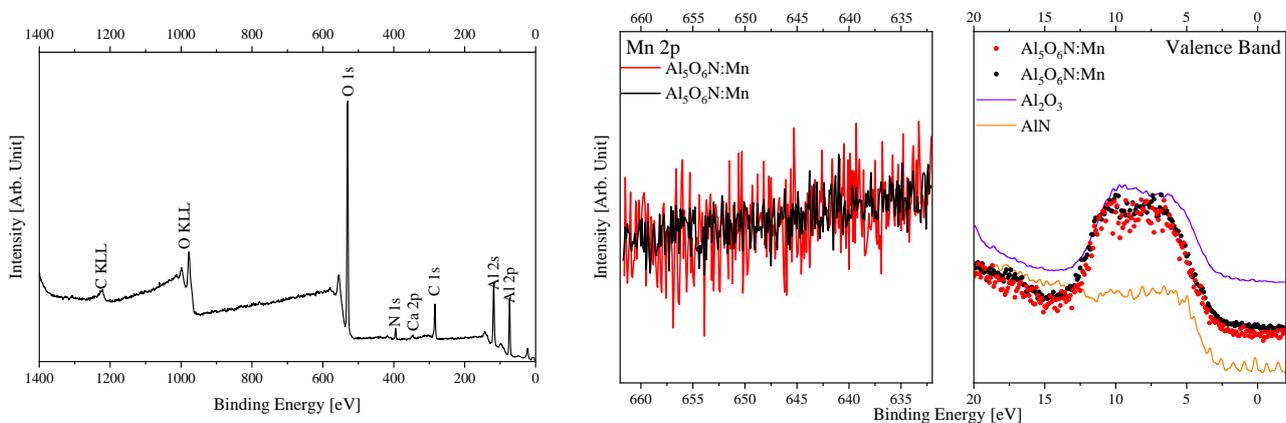


Рис. 2. Обзорный РФЭС спектр (слева), спектры ядерных электронов Mn (середина) и спектр валентных электронов.

Измерения спектров импульсной катодолуминесценции образцов проведены с использованием установки КЛАВИ-Р (производства Института электрофизики УрО РАН). Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью импульсной электронной пушки РАДАН-ЭКСПЕРТ ( $U=150$  кэВ,  $\tau_{\text{и}}=2$  нс,  $J=150$  А/см<sup>2</sup>), регистрация ИКЛ осуществлялась с применением монохроматора Shamrock SR-303i с ПЗС-камерой Andor Newton EMCCD 970 (НОЦ Нанотех, УрФУ). Спектры приведены на рис. 3.

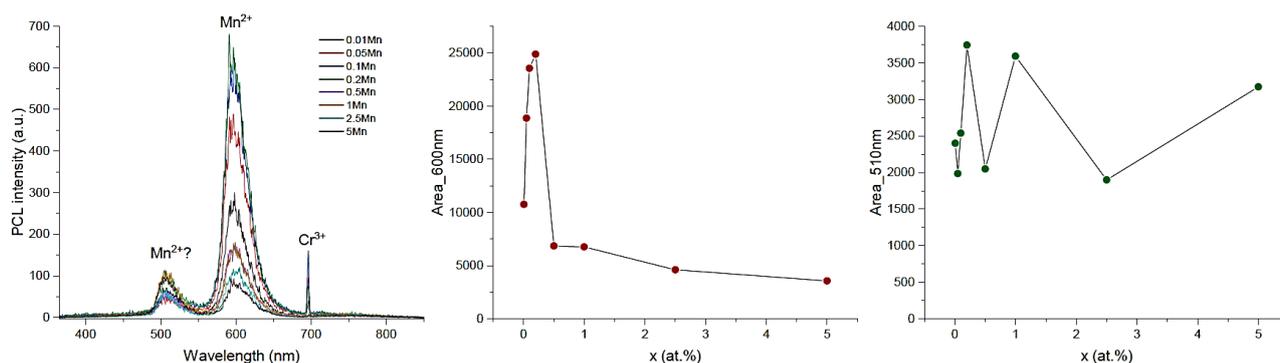


Рис. 3. Спектры импульсной катодолюминесценции образцов AlON:Mn и зависимости интенсивностей полос с максимумами 510 и 600 нм от содержания марганца.

В спектрах наблюдаются две полосы – низко интенсивная в области 490-550 нм с максимумом около 510 нм и основная в области 570-650 нм с максимумом около 600 нм. Согласно ранее полученным данным, полоса в области 490-550 нм обусловлена переходом  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$  ионов  $Mn^{2+}$  в матрице  $\gamma$ -алона [6]. Указанный переход обуславливает зелёное излучение соответствующих люминофоров. Однако полученные образцы имеют оранжевое излучение, поскольку основной по интенсивности полоса 570-650 нм является основной. Её происхождение до конца неясно, можно предположить, что её появление обусловлено присутствием ионов  $Mn^{4+}$ , для которых в оксидных матрицах характерно красное излучение [8]. Интенсивность полосы в области 490-550 нм практически не зависит от содержания марганца, в то время как для полосы 570-650 нм наблюдается зависимость с выраженным максимумом при содержании марганца в 0.2 ат. %, что указывает на эффект концентрационного тушения люминесценции.

## Литература:

- Swab J.J., LaSalvia J.C., Gilde G.A., Patel P.J., Motyka M.J. Transparent armor ceramics: AlON and spinel // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1999. Vol. 20. P. 79–84.
- Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2286. P. 26–32.
- McCaughey J.W., Patel P. ALON: A brief history of its emergence and evolution // J. Europ. Cer. Soc. 2009. V. 29. P. 223–236.
- Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and SiALON // Inorganic Materials. 2014. V. 50. No 13. P. 1325–1342.
- Ахмадуллина Н.С., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. Эффекты сенсбилизации в нитридных материалах, легированных ионами редкоземельных металлов // Известия Академии наук, серия Химическая. 2020. № 5. С. 825–837.
- Dong Q., Yang F., Cui J., Tian Y., Liu S., Du F., Peng J., Ye X. Enhanced narrow green emission and thermal stability in  $\gamma$ -AlON: Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> phosphor via charge compensation // Ceramics International. 2019. V. 45. Is. 9. P. 11868–11875.
- Dan'ko A.J., Rom M.A., Sidelnikova N.S., Nizhankovskiy S.V., Budnikov A.T., Grin' Yu., Kaltaev K.S. Transformation of the corundum structure upon high-temperature reduction // Crystallographic Reports. 2008. V. 53. P. 1112.
- Park H.W., Jo H., Anoop G., Yoo J.S. Transition metal ion co-doped MgO–MgF<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub>:Mn<sup>4+</sup> red phosphors for white LEDs with wider color reproduction gamut // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 818. P. 152914.

*Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку работы (проект № 22-23-00958).*

УДК 621.352.6

## ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Калинина М.В.<sup>1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Фарафонов Н.В.<sup>1,2</sup>, Локтюшкин Н.Р.<sup>1,2</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
tikhonov\_p-a@mail.ru

**Аннотация.** Жидкофазными методами синтезированы высокодисперсные порошки и керамика состава:  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ). Исследовано влияние методов синтеза и спекающих добавок на физико-химические свойства керамики. Используемые методы синтеза и спекающие добавки позволили получить требуемые материалы, перспективные для применения в качестве оксидных электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

**Ключевые слова:** нанокерамика, электролитные материалы.

Одним из способов решения проблемы все возрастающего спроса на электроэнергию является разработка новых, высокоэффективных источников тока. В связи с этим в настоящее время актуальной задачей материаловедения является поиск и разработка современных материалов для создания электрохимических генераторов энергии. Одними из наиболее перспективных среди них считаются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Их привлекательность обусловлена высоким КПД (до 85%), а также высокой степенью экологической безопасности [1]. В частности набирают популярность среднетемпературные твердооксидные топливные элементы (СТ ТОТЭ) с диапазоном рабочих температур 300-700 °С.

Основными частями топливного элемента являются электролит, катод и анод. Принцип работы среднетемпературных и высокотемпературных топливных элементов основан на транспортировке иона кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ) от катода к аноду. Такой процесс осуществляется только при наличии кислородных вакансий, в связи с этим оптимальным является тот материал электролита, в кристаллической решетке которого присутствуют анионные вакансии [2–4]. Для СТ ТОТЭ эффективные рабочие характеристики электролитов могут быть обеспечены только при соблюдении требований высокой ионной или смешанной ионно-электронной проводимости, термохимической совместимости с катодом, низкой открытой пористости, химической стабильности на воздухе. Для практического применения электролиты должны быть изготовлены из относительно недорогих материалов с использованием простых технологических схем синтеза. Для электролитов среднетемпературных ТОТЭ в качестве новых материалов предлагаются однофазные кубические твердые растворы типа флюорита на основе оксида церия, допированного оксидами редкоземельных элементов: иттрия, гадолиния, неодима, диспрозия или их комбинаций.

Для получения плотной и малопористой керамики необходимо изучение процесса консолидации керамики: подбор режимов прессования и спекания образцов. Существенную роль на процесс уплотнения влияет контролируемое введение добавок, роль которых может быть заметной даже при очень небольшом их содержании. Механизм действия таких добавок различен и определяется как природой основного материала и добавки, так и их высокотемпературным взаимодействием. Добавки могут активировать процесс спекания за счет блокирования роста зерен, локализуясь на границах зерен во введенном состоянии.

Целью данной работы является подбор спекающих добавок и изучение их влияния на плотность и пористую структуру полученной керамики.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Синтез нанопорошков состава  $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$  и  $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$  осуществляли методами совместного осаждения гидроксидов и совместной кристаллизации солей. Полученные порошки консолидировали путем статического, холодного прессования при 150 МПа и дальнейшего спекания при 1300°C. Для получения малопористой керамики в шихту порошков до спекания добавляли разные спекающие добавки различной концентрации:  $\text{ZrO}_2$ , 3%  $\text{ZnO}$  и 5%  $\text{ZnO}$ . В табл.1 представлены характеристики процесса спекания керамики при введении разных спекающих добавок. Как видно из значений усадки исследуемых керамических образцов (табл.1), наиболее интенсивное спекание происходит при добавлении спекающей добавки 5%  $\text{ZnO}$ .

Таблица 1. Характеристики процесса спекания образцов состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Dy}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ), синтезированных методами совместного осаждения гидроксидов и совместной кристаллизации солей.

Состав	Усадка $\Delta L/L$ , %		
	Без добавки	с 3% $\text{ZnO}$	с 5% $\text{ZnO}$
Соосаждение			
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	5,65	12,6	17,67
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$	4,3	6,6	18,62
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$	5,8	7,9	16,91
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$	6,6	9,33	17,33
Совместная кристаллизация			
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	5,55	18,54	19,87
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$	5,41	17,22	19,21
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$	5,50	15,89	18,56
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$	4,68	16,56	17,57

В табл. 2 представлены изменения плотности и открытой пористости керамики всех синтезированных составов в зависимости от вводимой спекающей добавки и ее концентрации.

Таблица 2. Физико-химические свойства керамических образцов состава  $(\text{CeO}_2)_{0,98}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$  и  $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$ , синтезированных с помощью методов соосаждения гидроксидов и совместной кристаллизации солей.

	$\rho_{\text{экс}}$ , Г/см <sup>3</sup>				P, %			
	Без добавок	$\text{ZrO}_2$ 3% масс.	$\text{ZnO}$ 3% масс.	$\text{ZnO}$ 5% масс.	Без добавок	$\text{ZrO}_2$ 3% масс.	$\text{ZnO}$ 3% масс.	$\text{ZnO}$ 5% масс.
Соосаждение								
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	4,92	5,61	5,55	6,10	24	26	16	5
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$	5,14	5,38	5,41	5,95	29	28	19	7
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$	5,41	5,16	5,51	6,24	23	26	15	4
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$	5,43	5,02	5,70	6,48	25	27	22	6
Совместная кристаллизация								
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	5,55	5,46	6,64	6,96	23	25	14	4
$(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,10}$	5,41	5,30	6,64	7,03	27	25	17	5
$(\text{CeO}_2)_{0,95}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$	5,50	5,43	5,88	6,41	24	23	12	2
$(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,20}$	4,68	4,92	6,46	6,65	21	24	15	3

Как следует из таблицы 2, на значения плотности и открытой пористости оказывают влияние как выбор вводимой спекающей добавки, так и ее концентрация. Спекающая добавка в виде диоксида циркония не улучшает спекание керамических материалов, тогда

как добавка оксида цинка в количестве 5 масс. % значительно увеличивает плотность и снижает открытую пористость керамики всех исследуемых составов. Показано, что полученные керамические материалы обладают высокой плотностью в интервале 5,95 – 7,03 г/см<sup>3</sup>, низкой открытой пористостью (2 – 7 %), при этом более высокой плотностью и меньшей пористостью обладают образцы, полученные методом совместной кристаллизации.

Используемые методы синтеза и спекающие добавки позволили получить требуемые материалы, перспективные для применения в качестве оксидных электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

### Литература:

1. Pachauri R. K., Chauhan Y. K. A study, analysis and power management schemes for fuel cells // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 43. P. 1301-1319..
2. Moghadasi, M.; Du, W.; Li, M.; Pei, Z.; Ma, C. Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties. Ceramics International 2020, 46, 16966-16972.
3. Кузнецова Т. Г., Садыков В. А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 886–905.
4. Egorova T.L., Kalinina M.V., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Shilova O.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. Russian Journal of Inorganic Chemistry 2016. V. 61. P. 1061-1069.

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

УДК 546.865-31

### ТЕРМОЛИЗ Н, Na-ФОРМ ТИТАНСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Хроменко В.Е., Гусакова Ю.Н., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

*Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

V.E.Hromenko@yandex.ru

**Аннотация.** В работе рассмотрен термолиз Н, Na-форм титансурьмяной кислоты в интервале температур 25-700 °С, предложена модель термического разложения.

**Ключевые слова:** структура типа пирохлора, полисурьмяная кислота, твердые растворы замещения.

Полисурьмяная кислота (ПСК) состава H<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>•nH<sub>2</sub>O, 1≤n≤4, кристаллизуется в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m) [1, 2]. Наличие высокосимметричного каркаса [SbO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и больших гексагональных полостей делает ПСК перспективным ионообменником по отношению одно- и двухзарядным ионам [1, 3]. Рассмотрению термической устойчивости различных форм ПСК посвящен ряд работ. Однако мало внимания уделено рассмотрению термической устойчивости ион-замещенных форм ПСК.

В связи с этим целью работы было получение Na-замещенных форм титансурьмяной кислоты (ТСК) и исследование их термической устойчивости. Титансурьмяные кислоты – это полисурьмяные кислоты, в которых часть ионов Sb<sup>+5</sup> была замещена на ионы Ti<sup>+4</sup>.

Для проведения ионного обмена H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> навеску образца титансурьмяной кислоты массой 0,15 г помещали в 50 мл дистиллированной воды, к которой при перемешивании прилили 1,0 мл раствор NaOH (0,36 н). Измерения pH суспензии осуществляли с помощью pH-метра Мультигест ИПЛ-103 при T=25 °С. С учетом кривых ионного обмена, состав полученных соединений: H<sub>1.88</sub>Na<sub>0.83</sub>Sb<sub>1.33</sub>Ti<sub>0.67</sub>O<sub>6</sub>•nH<sub>2</sub>O.

Рентгенофазовый анализ провели на дифрактометре ДРОН-3М (CuKα-излучение), данные приведены на рис. 1.

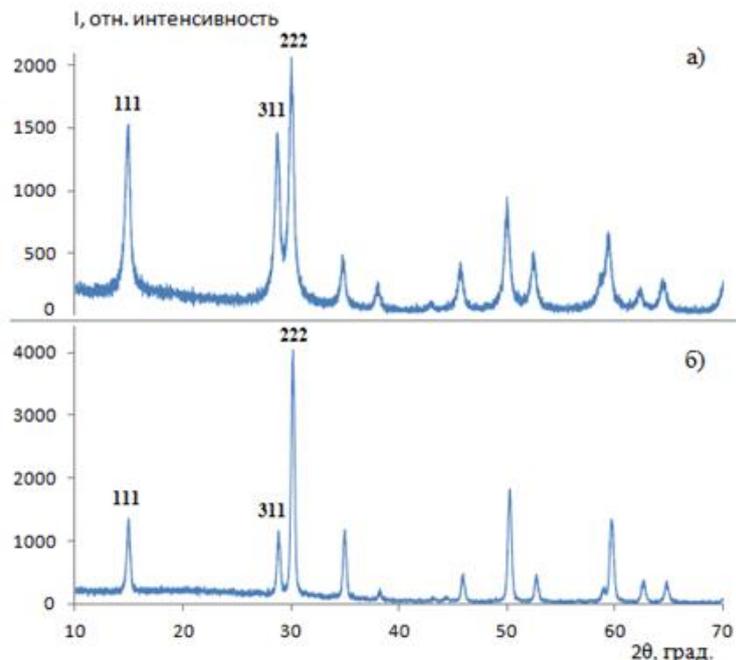


Рис. 1. Рентгенограммы образца Na-формы ТСК до (а) и после термолиза при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б).

На рентгенограмме Na-формы ТСК (Рис. 1, а) фиксируется набор рефлексов, характерных для соединений, кристаллизующих в структурном типе пирохлора. Введение ионов  $\text{Na}^+$  в ТСК приводит к уменьшению интенсивности рефлекса 311 относительно 222 (рис. 1, а).

Термогравиметрические исследования полученных образцов проводили на дериватографе «Paulik & Paulik – Q 1500», чувствительности весов – 100 мг, диапазон температур  $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Термическая обработка Na-формы ТСК приводит к значительному погашению рефлексов 111 и 311 (Рис. 1, б).

На кривой скорости изменения массы (ДТГ) можно выделить минимумы при температурах  $25\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 стадия),  $150\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 стадия) (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводит к значительному изменению массы, однако на кривой изменения теплового потока (ДТА) в интервале температур  $500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3 стадия) фиксируется максимум. Наличие экзо-эффекта может свидетельствовать о перестройке структуры и формировании новой фазы [3].

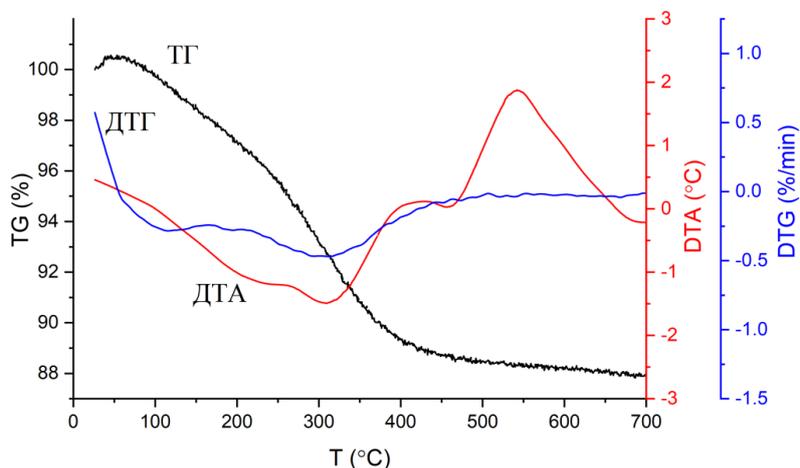
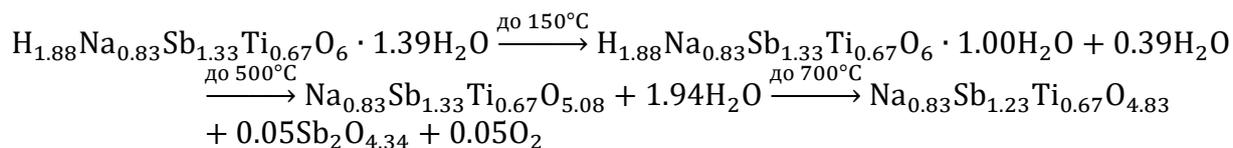


Рис. 2. Дериватограмма образца  $\text{H}_{1.88}\text{Na}_{0.83}\text{Sb}_{1.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_6 \cdot 1.39\text{H}_2\text{O}$

С учётом данных термогравиметрии (ТГ) и РФА, было определено количество воды (n) и предложена следующая последовательность превращений при термоллизе:



Таким образом, Na-форма ТСК устойчива до 500°C. При более высокой температуре (до 700 °C) происходит разрушение части октаэдров структуры и формируется новая фаза  $\text{Sb}_2\text{O}_{4.34}$ , которая также кристаллизуется в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m).

### Литература:

1. Weller M.T., Hughes R.W., Rooke J., et al. The pyrochlore family – a potential panacea for the frustrated perovskite chemist // Dalton Transactions. 2004. Issue 19. P. 3032-3041.
2. Ozawa K., Wang J., Ye J., et al. Preparation and Some Electrical Properties of Yttrium-Doped Antimonic Acids // Chemistry of Materials. 2003. V.15. № 4. P. 928-934.
3. Коваленко Л.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А., и др. Термоллиз гидрата пентаоксида сурьмы // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 628-634.

УДК 666.189.24:

### ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ

Цыганова Т.А.<sup>1,3</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Лушанкин Я.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский научный центр РАН, Санкт-Петербург, Россия

tsyganova2@yandex.ru

**Аннотация.** Показана возможность регулирования содержания брэнстедовских основных и слабокислых центров на поверхности высококремнеземных кварцоидных стекол за счет варьирования условий пропитки исходных высококремнеземных пористых стекол водными растворами нитрата цезия.

**Ключевые слова:** пористые стекла, кварцоидные стекла, пропитка, поверхностные центры, кислотно-основные свойства.

В работе представлены результаты исследования функционального состава поверхности высококремнеземных цезийсодержащих кварцоидных стекол, перспективных для применения в установках медицинского назначения, а также в качестве прототипов контейнеров для захоронения жидких радиоактивных отходов. Было изучено влияние условий пропитки пористых стекол (ПС) (состав по анализу, мас. %:  $0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75\text{SiO}_2 \cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$ ) [1] водными растворами нитрата цезия с последующей термической обработкой в температурном интервале 830-870 °C до получения высококремнеземных кварцоидных стекол [2] на содержание брэнстедовских основных (рКа 8,8) и слабокислых (рКа 6,4) центров посредством адсорбции индикаторов тимолового синего и бромкрезолового пурпурного, имеющих соответствующие значения рКа перехода между кислотной и основной формами и селективно адсорбирующихся на поверхностных центрах с указанными значениями рКа [3]. Содержание рассматриваемых центров определяли по изменению оптической плотности растворов указанных индикаторов с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург) при длинах волн,

соответствующих максимумам их поглощения (430 нм для тимолового синего и 590 нм для бромкрезолового пурпурного), в результате адсорбции на определяемых центрах.

Полученные предварительные результаты (рис.1) показывают, что введение в состав кварцеидного стекла цезия посредством пропитки высококремнеземных ПС водными растворами  $\text{CsNO}_3$  в течение 1 суток приводит к резкому снижению содержания обоих типов поверхностных центров у спеченных кварцеидных стекол, что может быть обусловлено связыванием соответствующих гидроксильных групп вводимыми катионами, покидающими поверхность стекла. Вместе с тем, с увеличением времени пропитки (1-6 суток) и концентрации пропитывающего раствора (0,3 – 0,6 М) наблюдается значительный рост содержания брэнстедовских основных центров с  $\text{pK}_a$  8,8 (рис. 1а), а при наиболее высокой (0,6 М) концентрации раствора снижается содержание слабокислых брэнстедовских центров с  $\text{pK}_a$  6,4 (рис. 1б), согласно ранее выполненным исследованиям [4] соответствующих «двойным» гидроксильным группам  $=\text{Si}(\text{OH})_2$ . По-видимому, рассматриваемая пропитка стекол растворами  $\text{CsNO}_3$  при достаточно высокой концентрации и длительности с последующей термообработкой приводит к закреплению катионов цезия на поверхности материала с последующим гидрокселированием, приводящим к образованию брэнстедовских центров основного типа с  $\text{pK}_a$  8,8, соответствующих группам  $\text{Cs-OH}$ .

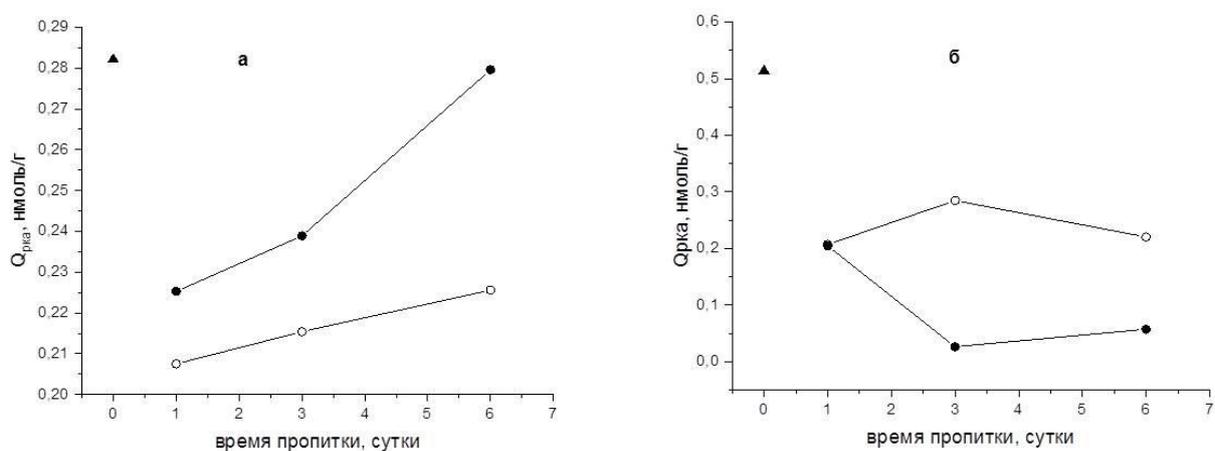


Рис.1. Зависимость содержания центров адсорбции с  $\text{pK}_a$  8,8 (а) и 6,4 (б) на поверхности стекла КС НФФ от времени пропитки растворами  $\text{CsNO}_3$  с концентрациями 0,3 М (o) и 0,6 М (•) в сравнении с исходным необработанным стеклом, не содержащим цезий (▲).

Полученные результаты демонстрируют возможность управления кислотно-основными свойствами поверхности стекол, а также регулирования и экспресс-оценки ее функционального состава, что перспективно для создания стекол с требуемыми характеристиками взаимодействия с окружающей средой, включая способность к адсорбции и/или контролируемому выделению различных ионов или веществ, биосовместимость и ряд других свойств.

### Литература:

1. Антропова Т.В., 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.
2. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцеидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опублик. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил.
3. А.П.Нечипоренко. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: СПб.: Изд. «Лань», 2017. – 284 с.
4. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Филиппов В.Н., Васильева И.В., Мякин С.В., Осмоловская Н.А., Борисова

С.В., Курочкин В.Е. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на плавленном кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2009. Т. 19. № 4. С.51-58.

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

УДК 549.641.1+ 544.6+ 661.935 +66.081.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА ФЕРРИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ (LSCF)

Черендина О.В.<sup>1,2</sup>, Шубникова Е.В.<sup>1</sup>, Брагина О.А.<sup>1</sup>, Хохлова М.О.<sup>1</sup>, Немудрый А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

o.cherendina@g.nsu.ru

**Аннотация.** Данная работа посвящена исследованию структуры и транспортных свойств перовскитоподобных оксидов на основе  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) и композита  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF-SDC), применяемых в качестве микротрубчатых кислородпроницаемых мембран для процессов получения чистого кислорода и окисления углеводородов.

**Ключевые слова:** оксиды, перовскиты, микротрубчатые мембраны, кислородная проницаемость, смешанные кислород-электронные проводники

Перовскитоподобные оксиды на основе феррита лантана-стронция, допированного кобальтом  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) являются перспективными материалами для каталитических мембранных реакторов за счет своей высокой кислород-электронной проводимости. Согласно литературным данным [1], электрохимические и транспортные характеристики оксида LSCF могут быть значительно улучшены с помощью введения оксидов с высокой ионной проводимостью.

Целью данной работы является синтез, исследование структуры и транспортных свойств оксидов на основе  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) и композиционного материала состава  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  -  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (LSCF-SDC).

Композиционный материал состава LSCF-SDC был получен путем смешивания и гомогенизации оксидов  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  в диссольвере DISPERMAT LC-55 с установленной бисерной мельницей. Структура и морфология композита была исследована методом сканирующей электронной микроскопии, а также с помощью *in situ* высокотемпературной рентгенографии при нагревании в вакууме и на воздухе. Измерения кислородной проницаемости проводились на микротрубчатых мембранах (МТ), полученных из композита LSCF-SDC методом фазовой инверсии. Для определения лимитирующей стадии процесса кислородного транспорта была проведена модификация поверхности мембраны с помощью серебра. Проведены высокотемпературные исследования кислородной проницаемости МТ мембран LSCF и LSCF-SDC на воздухе, а также в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Согласно полученным результатам, МТ мембраны на основе LSCF-SDC обладают большей стабильностью кислородных потоков в  $\text{CO}_2$  -содержащей атмосфере.

### Литература:

1. Hu B., Wang Y., Xia C. Oxygen incorporation at the three-phase boundary of LSCF-SDC composite //Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 269. – С.180-188.

*Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики № 075-03-2022-424/3».*

УДК 546.05

### ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

Швалюк Д.Н., Силюков О.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
st076089@student.spbu.ru

**Аннотация.** В работе описаны результаты разработки методики синтеза органо-неорганических гибридов с бета-циклодекстрином на основе слоистого перовскитоподобного оксида  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . Получение данных гибридов представляет интерес для фотокатализа и адресной доставки лекарств.

**Ключевые слова:** слоистые перовскитоподобные оксиды, бета-циклодекстрин, гибридные материалы, графтинг, интеркаляция.

Слоистые перовскитоподобные оксиды представляют собой твёрдые кристаллические соединения, построенные по принципу последовательно чередующихся отрицательно заряженных перовскитных слоёв и межслоевых пространств, заполненных катионами (рис. 1а), которые удерживаются между собой за счёт электростатического и слабого дисперсионного взаимодействий. Катионы в межслоевом пространстве могут быть замещены на другие катионы в результате ионного обмена. Особый интерес представляет протонирование слоистого оксида, то есть замещение катионов в межслоевом пространстве протонами. Протонированная форма служит прекурсором для получения органо-неорганических гибридов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов путём интеркаляции или графтинга различных органических молекул. При интеркаляции молекула внедряется в межслоевое пространство и удерживается там за счёт образования ионных или ковалентных связей. Графтинг заключается в ковалентном связывании молекулы с перовскитным слоем, причём данный процесс может происходить как внутри межслоевого пространства, так и на поверхности уже расщеплённых слоёв, которые в свою очередь могут быть получены в результате ультразвуковой обработки и внедрения достаточно больших молекул в межслоевое пространство, разрывающих связи между слоями (так называемая эксфолиация слоистого оксида) [1].

Циклодекстрины – это циклические олигосахариды, состоящие из 6-8 остатков глюкозы (6 остатков глюкозы – альфа-циклодекстрин; 7 – бета-циклодекстрин; 8 – гамма-циклодекстрин). Пространственная структура циклодекстринов может быть представлена в виде полого усечённого конуса (рис. 1б) [2]. Особенностью данного класса соединений является возможность образования комплексов включения с некоторыми органическими и неорганическими соединениями при вхождении подходящей по размеру молекулы в полость циклодекстрина, благодаря чему циклодекстрины широко используются в фармакологии в качестве оболочки для лекарственных препаратов и в других технологических областях.

Получение органо-неорганических гибридов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов с циклодекстринами представляется актуальной задачей, так как данные структуры за счет объединения физико-химических свойств оксидной части (каталитическая активность, фотофизические, магнитные свойства и т.п.) и способности к образованию комплексов включения, могут найти применение в различных сферах: в качестве катализатора, например, в реакциях фотокаталитического расщепления воды для получения водорода как альтернативного вида топлива или в качестве наночастиц для адресной доставки лекарств.

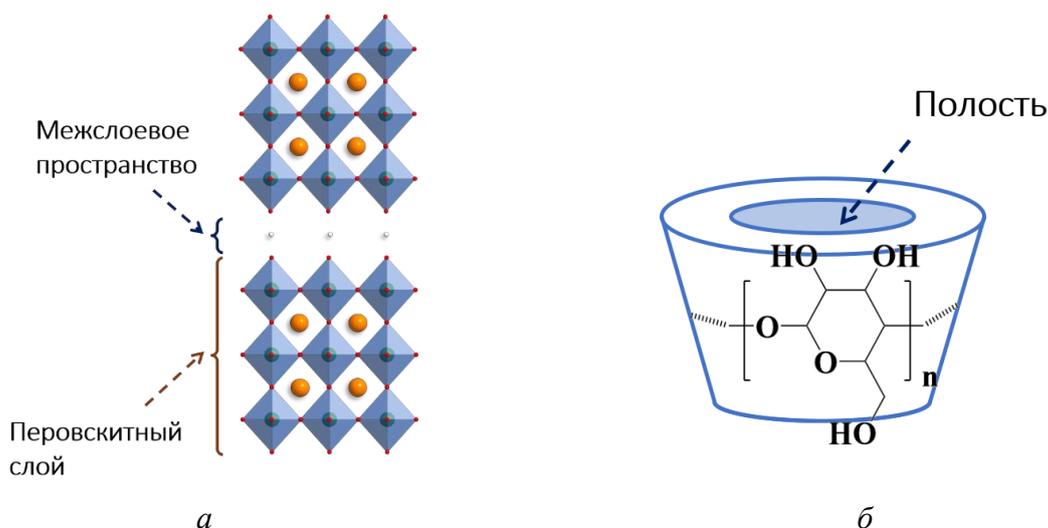


Рис. 1. Структура исследуемых соединений. (*a*) – структура слоистого перовскитоподобного оксида; (*б*) – структура циклодекстрина.

Данная работа посвящена исследованию получения гибридных структур на основе слоистого перовскитоподобного оксида  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  с бета-циклодекстрином. Выбор именно бета-циклодекстрина обусловлен его большей доступностью по сравнению с альфа-циклодекстрином и не такими большими размерами, как у гамма-циклодекстрина, что могло бы, например, затруднить процесс интеркаляции в межслоевое пространство.

К настоящему времени уже существуют различные исследования, посвящённые получению гибридов с циклодекстринами на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), структура которых похожа на структуру слоистых перовскитоподобных оксидов, но с одним существенным отличием: слой имеет отрицательный заряд, а межслоевое пространство заполнено анионами. В работе [3] была предложена методика получения гибридов с СДГ и бета-циклодекстрином, основная идея которой заключается в предварительной модификации циклодекстрина с целью приобретения им соответствующего отрицательного заряда и последующее внедрение циклодекстрина в межслоевое пространство в результате анионного обмена. Однако для класса слоистых перовскитоподобных оксидов о получении подобного рода гибридных соединений ранее не сообщалось.

В данной работе рассмотрены следующие способы получения гибридов с  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  и бета-циклодекстрином:

- синтез промежуточных производных ТВАОН, ТМАОН или аминами для увеличения межслоевого расстояния и последующее внедрение бета-циклодекстрина в межслоевое пространство (рис. 2*а*);
- расщепление слоистого оксида  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , графтинг к монослоям бета-циклодекстрина и пересборка (рис. 2*б*).

В связи с тем, что бета-циклодекстрин обладает низкой растворимостью в воде, для него подобраны органические растворители, не взаимодействующие с  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ : ДМСО и *n*-метилпирролидон. В ходе экспериментов удалось получить образцы гибридов с бета-циклодекстрином через производные с интеркалированными в межслоевое пространство катионами ТВА<sup>+</sup>, ТМА<sup>+</sup> и  $\text{OsNH}_3^+$ , а также через расщепление слоистого оксида с последующей пересборкой.

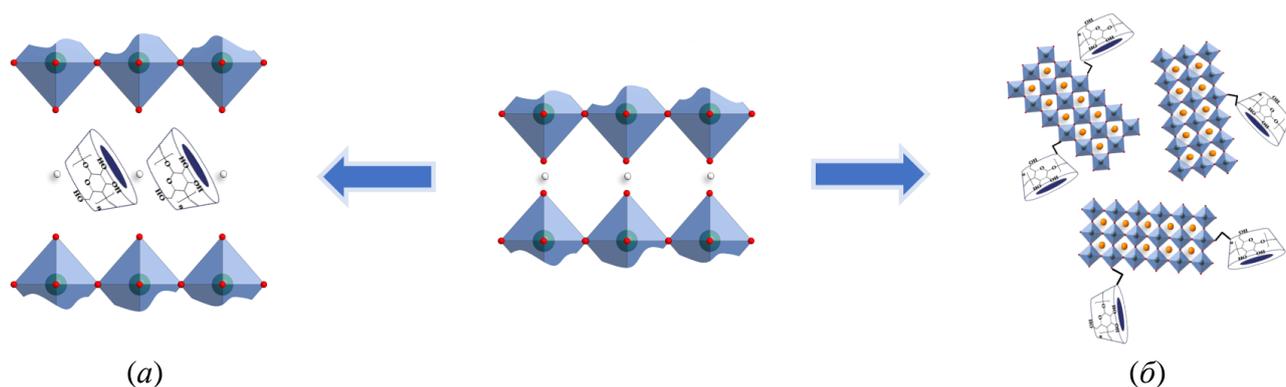


Рис. 2. Схема получения гибридов с бета-циклодекстрином. (а) – внедрение бета-циклодекстрина в межслоевое пространство; (б) – графтинг бета-циклодекстрина к монослоям

Результаты данного исследования являются первыми шагами в разработке оптимальной методики синтеза гибридных материалов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов с циклодекстринами и могут послужить основой для дальнейших исследований в данной области.

### Литература:

1. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, № 3. P. 248–279.
2. Poulson B.G. et al. Cyclodextrins: Structural, Chemical, and Physical Properties, and Applications // Polysaccharides. MDPI AG, 2021. Vol. 3, № 1. P. 1–31.
3. Ciobanu A. et al. Cyclodextrin-intercalated layered double hydroxides for fragrance release // J. Incl. Phenom. Macroycl. Chem. 2013. Vol. 75, № 3–4. P. 333–339.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда  
(проект № 22-73-10110).*

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

УДК 546.831

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА Zr(U)N С КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе

Шевцов С.В.<sup>1</sup>, Кочанов Г.П.<sup>1</sup>, Шорников Д.П.<sup>2</sup>, Нечаев А.Н.<sup>3</sup>, Ковалев И.А.<sup>1</sup>,  
Чернявский А.С.<sup>1</sup>, Солнцев К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

<sup>3</sup>Объединенный институт ядерных исследований, им. Г.Н. Флерова, Дубна, Московская обл.,  
Россия

shevtsov\_sv@mail.ru

**Аннотация.** Синтезирована керамика на основе нитрида циркония с разным содержанием примеси урана. Исследована стойкость к окислению полученного при 1700 и 2100°С материала в процессе облучения высокоэнергетическими ионами ксенона.

**Ключевые слова:** нитрид циркония, керамика, сплав Zr-U.

Введение различных добавок тугоплавких металлов к циркониевым сплавам позволяют сохранить большинство уникальных свойств получаемых из них керамических нитридных материалов [1-5]. При этом расширяется возможность по созданию наиболее устойчивых к окислению нитридных структур. Металлическая фольга на основе циркониевого сплава с содержанием U 2 и 5 % (масс.) была получена холодной прокаткой иодидного циркония (ТУ 95.46-97). Образцы с размерами в виде лент длиной 60 мм, сечением 3.0 × 0.3 мм были подвергнуты нитридации при температурах 1700 и 2100°С и выдержке 180 мин в атмосфере азота особой чистоты марки «6.0» (ГОСТ 10157-79). Синтез при первой температуре приводит к формированию слоистых нитридных систем с недостатком по азоту, при второй происходит формирование однородной керамики с близким к стехиометрическому составом.

Полученные образцы Zr(U)N были локально облучены на воздухе со стороны свободной поверхности ионами Хе (167МэВ 1·10<sup>14</sup>). Морфологию свободной поверхности и сколов образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) ZEISS LEO-1420.

Было установлено, что при температуре 1700°С (вне зависимости от состава) формируется нитридная структура, более подверженная окислению. Поверхность окислирована (Рис.1а), присутствуют обширные области, где формируется сплошной оксидный слой (с характерными следами повсеместного интеркристаллитного растрескивания). В объеме образцов (Рис.1б) на глубину до 80-90 мкм отмечено присутствие кристаллитов оксидной фазы, расположенной преимущественно по межзеренным границам фазы нитрида.

В приповерхностном слое (на глубине ~50 мкм) обнаружены обширные зоны нитрида, подвергшиеся окислению внутри зерен, при этом отмечено формирование слоистых структур (Рис.1в).

Наибольшую стойкость показали образцы нитридов, полученных при температуре 2100°С, при этом также отсутствует влияние исходного состава сплава. На поверхности присутствуют локальные окисленные участки (Рис.1г). Внутренний объем материала соответствует нитриду циркония (Рис.1д), однако можно предположить присутствие оксидной фазы в незначительном количестве по границам зерен (Рис.1е, отмечено присутствие в указанных зонах структур оксидного типа с размерами 1-2 мкм, на глубину не более 15-20 мкм).

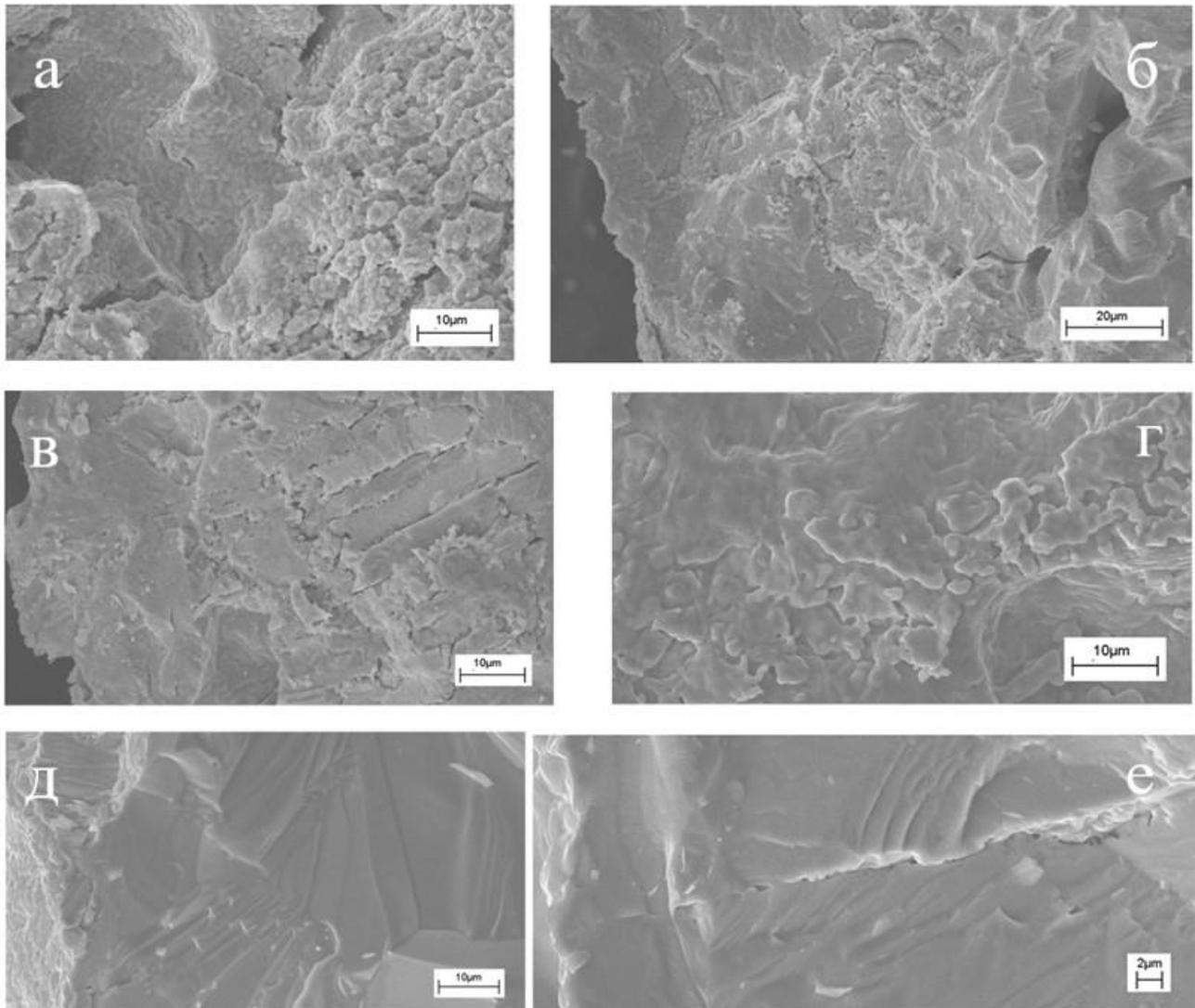


Рис. 1. РЭМ-изображения: *а, с* – свободной поверхности; *б, в, д, е* – сколов образцов нитрида

## Литература:

1. Ковалев И.А., С.В. Канныкин, А.А. Коновалов, Г.П. Кочанов, А.И. Огарков, Б.А. Тарасов, Д.П. Шорников, С.С. Стрельникова, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев. Фазовые превращения при высокотемпературной нитридации сплавов Zr-Nb // Неорганические Материалы, 2022, том 58, № 4, с. 382–388.
2. Y. Zhao, H. Li, and Y. Huang. The structure, mechanical, electronic and thermodynamic properties of bcc Zr-Nb alloy: A first principles study. // J. Alloys Compd., 2021, vol. 862, p. 158029.
3. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Нечаев А.Н., Огарков А.И., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Устойчивость структуры компактной керамики нитрида циркония к облучению высокоэнергетическими ионами ксенона. // Неорганические Материалы, том 52, № 12, с. 1311–1315.
4. А. И. Огарков, С. В. Шевцов, К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев. Эффект облучения нитридов титана, циркония и гафния высокоэнергетическими ионами. // Неорганические Материалы, 2016, том 52, № 6, с. 612–616.
5. S.V.Ushakov, A.Navrotsky, Q-J. Hong, A Walle. Carbides and nitrides of zirconium and hafnium // Mater. 2019. V. 12 No 17, P. 2728, <https://doi.org/10.3390/ma12172728>

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

УДК 66.088:661.861:661.687

## ОБРАЗОВАНИЕ ОКСОНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

Ахмадуллина Н.С.<sup>1</sup>, Гусейн-заде Н.Г.<sup>2</sup>, Скворцова Н.Н.<sup>2</sup>, Степахин В.Д.<sup>2</sup>, Борзосексов В.Д.<sup>2</sup>, Воронова Е.В.<sup>2</sup>, Гаянова Т.Э.<sup>2</sup>, Козак А.К.<sup>2</sup>, Летунов А.А.<sup>2</sup>, Малахов Д.В.<sup>2</sup>, Соколов А.С.<sup>2</sup>,  
Шишилов О.Н.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, 119991, Ленинский пр., 49

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1,  
г. Москва, ул. Вавилова, 38

<sup>3</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86  
oshishilov@gmail.com

**Аннотация.** В работе предложен новый подход к синтезу оксонитридов алюминия и кремния, основанный на использовании плазмохимического процесса, инициируемого разрядом, возникающем при обработке смесей порошков оксидов и нитридов алюминия и кремния и металлических алюминия или магния короткими мощными импульсами микроволнового излучения. В смесях  $Al_2O_3/AlN/Mg$  и  $Al_2O_3/Si_3N_4/Mg$  зафиксировано образование  $\gamma$ -алона  $Al_{2.78}O_{3.65}N_{0.35}$  и  $\beta$ -сиалона  $Si_5AlON_7$ , соответственно. Выход  $\gamma$ -алона достигает 27%, выход по  $\beta$ -сиалону не превышает 10%. Показано, что добавка энергоёмких веществ – таких как, например, карборан  $C_2B_{10}H_{12}$  – может позволить существенно повысить выход целевых продуктов. Также для смеси  $Al/Al_2O_3/$ меламин наблюдалось прямое азотирование оксида алюминия, в результате чего происходило образование фаз оксонитридов алюминия состава  $Al_{11}O_{15}N$  и  $Al_{27}O_{39}N$ .

**Ключевые слова:** оксонитрид, алюминий, кремний, плазмохимия, гиротрон

Нитридные керамические материалы обладают высокой термической, химической и механической стабильностью, что определяет их применение в машиностроении, авиакосмической, химической и медицинской промышленности. Оксонитрид алюминия  $Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{8-3x}O_{32-x}N_x$  (ALON) – твердый раствор со структурой шпинели с широкой областью гомогенности – привлекает внимание исследователей как материал с выдающимися физико-механическими свойствами и высокой термической и химической стабильностью [1, 2]. Среди множества применений оксонитрида алюминия особо можно выделить два – получение прозрачной керамики (в том числе для прозрачной брони) [3] и использование в качестве матрицы люминофоров для производства светодиодов, в том числе светодиодов белого света (WLED – white light-emitting diodes) [4]. Аналогичные применения находят двойные оксонитриды кремния-алюминия ( $SiAlON$  – сиалоны, обширный класс твердых растворов, образующихся в результате замещения в нитриде кремния кремния и азота алюминием и кислородом в широком диапазоне концентраций) и, кроме того, широко используются для изготовления деталей автомобильных двигателей, сильно нагруженных подшипников, лопаток газовых турбин и т. п. благодаря также и легкой компактируемости, спекаемости и простоте в обработке [5,6]. Однако синтез оксонитридных материалов по-прежнему представляет собой нетривиальную задачу современного материаловедения и требует разработки новых подходов.

Нами предложен новый метод синтеза оксонитридов алюминия и кремния в плазмохимических процессах, инициируемых импульсным микроволновым излучением высокой мощности. Метод основан на обработке смесей порошков носителя и металла либо уже готового отработанного катализатора короткими импульсами микроволнового излучения (МВИ), генерируемыми гиротроном высокой мощности [7–9]. Смесь помещается

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

в специально сконструированный реактор (3), который позиционируется в квазиоптическом тракте (2) гиротрона (1) таким образом, чтобы обеспечить вертикальное прохождение пучка МВИ (рис. 1). МВИ поглощается частицами металла, в результате чего возникает разряд, приводящий к генерации НТП и инициации плазмохимических процессов, которые приводят к распаду исходных веществ и образованию новых, а также к переносу и осаждению одних веществ на поверхности других.

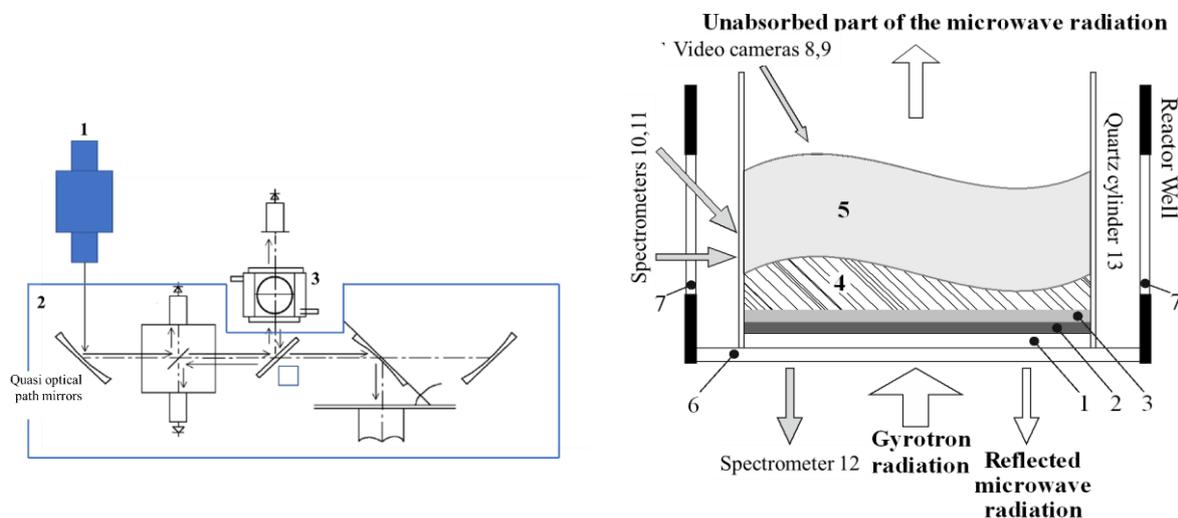


Рис. 1. Слева: общая схема плазмохимической установки: 1 – гиротрон, 2 – квазиоптический тракт, 3 – плазмохимический реактор. Справа: схема регистрации параметров процесса в плазмохимическом реакторе: 1 – кварцевая подложка, 2 – изолирующий слой порошка диэлектрика, 3 – реакционная смесь, 4 – газовая фаза, 5 – плазма, 6 и 7 – нижнее и боковые смотровые окна ректора, 8 – скоростная камера, 9 – стандартная оптическая камера, 10–12 – оптические спектрометры AvaSpec, работающие в диапазонах 370÷920 нм с разрешением 0.7 и 0.3 нм и 250÷800 нм с разрешением 0.8 нм, 13 – кварцевый цилиндр.

Были проведены эксперименты по обработке импульсами микроволнового излучения смесей порошков  $Al/Al_2O_3$ /меламин в соотношении 1:2:1, где металлический алюминий выступает в качестве компонента, поглощающего микроволновое излучение, а меламин служит источником азота для азотирования. Показано, что для инициации плазмохимического процесса необходимо, чтобы поглощенная энергия излучения составила 1.1-1.7 кДж/г. Для подавления возможного окисления обработка проводилась в атмосфере азота. Было показано, что в указанных условиях наблюдается частичное образование оксонитридов алюминия (табл. 1, стр. 1-2), выход которых может быть увеличен добавлением к смеси энергоёмких веществ – например, карборана  $C_2B_{10}H_{12}$ . Однако эти оксонитриды отличаются невысоким содержанием азота – их состав выражается формулами  $Al_{11}O_{15}N$  и  $Al_{27}O_{39}N$ . Предполагается, что в этом случае процесс азотирования, фактически, затрагивает только тонкий поверхностный слой частиц оксида алюминия.

Использование смесей оксида алюминия с нитридами алюминия и кремния и металлическим алюминием или магнием в сочетании с компактированием смесей в форме таблеток (диаметр 20-40 мм, толщина 4-6 мм, усилие от 10 до 25 т) позволило инициировать плазмохимические процессы с более низкими (вплоть до 0.5 кДж/г) энергетическими порогами и получить оксонитриды алюминия и алюминия-кремния состава  $Al_{2.78}O_{3.65}N_{0.35}$  и  $Si_5AlON_7$ , соответственно (табл. 1, стр. 3 и 4).  $Al_{2.78}O_{3.65}N_{0.35}$  представляет собой ранее упоминавшийся  $\gamma$ -алон, а  $Si_5AlON_7$  относится к классу  $\beta$ -сиалонов.

# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Таблица 1. Исходные смеси, условия обработки и состав продуктов.

№	Исходная смесь	Условия	Состав продуктов
1	Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /меламин (1:2:1)	порошок, N <sub>2</sub>	Al, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>11</sub> O <sub>15</sub> N
2	Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /меламин (1:2:1) + 5 масс. % C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	порошок, N <sub>2</sub>	Al, α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>11</sub> O <sub>15</sub> N, Al <sub>27</sub> O <sub>39</sub> N
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlN (2:1) + 10 масс. % Mg	Прессование, воздух	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, Mg, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2.78</sub> O <sub>3.65</sub> N <sub>0.35</sub>
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Al (общее отношение Si:Al=2:1)	Прессование, воздух	Al, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , Si <sub>5</sub> AlON <sub>7</sub>

Выход Al<sub>2.78</sub>O<sub>3.65</sub>N<sub>0.35</sub> достигает 27%, на РЭМ-изображениях можно видеть, что образец в значительной степени состоит из частиц сферической формы, которые, при ближайшем рассмотрении, демонстрируют следы формирования кристаллитов, характерные для кубической структуры оксонитрида алюминия или шпинели (рис. 2).

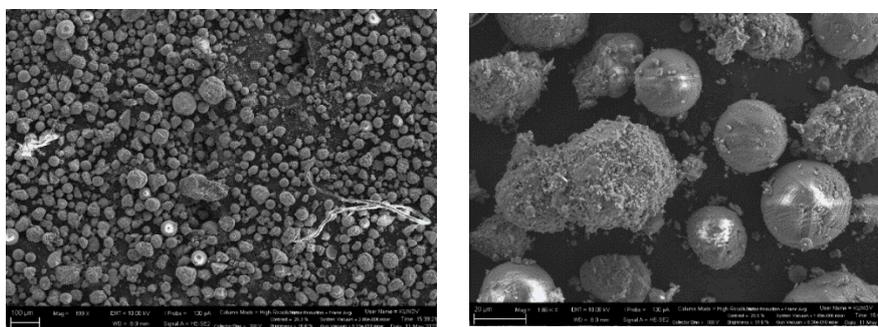


Рис. 2. РЭМ-изображения частиц образца 3 (табл. 1).

## Литература:

- Swab J.J., LaSalvia J.C., Gilde G.A., Patel P.J., Motyka M.J. Transparent armor ceramics: AlON and spinel // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1999. Vol. 20. P. 79–84.
- Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2286. P. 26–32.
- McCauley J.W., Patel P. ALON: A brief history of its emergence and evolution // J. Europ. Cer. Soc. 2009. V. 29. P. 223–236.
- Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Solntsev K.A. Ceramic Materials and Phosphors Based on Silicon Nitride and SiALON // Inorganic Materials. 2014. V. 50. No 13. P. 1325–1342.
- Yan D.-S. Enhancing materials design capability through understanding multicomponent phase relationships // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. № 2. P. 509–515.
- Kurama S., Hermann M., Mandal H. The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of α-SiALON ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. № 1. P. 109–119.
- Batanov G.M., Belousov V.I., Bondar' Y.F., Borzosekov V.D., Vasil'kov D.G., Grebenshchikov S.E., Ivannikov I.A., Kolik L.V., Konchekov E.M., Malakhov D.V., Matveev N.V., Meshcheryakov A.I., Petrov A.E., Sarksyian K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Kharchev N.K., Khol'nov Y.V., Tai E.M. A new MIG-3 gyrotron complex for creation and heating of plasma in the L-2M stellarator and the first experimental results // Plasma Phys. Rep. 2013. V. 39. Is. 13. P. 1088–1095.
- Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D., Iskhakova L.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Kharchev N.K., Letunov A.A., Malakhov D.V., Milovich F.O., Obratsova E.A., Petrov A.E., Ryabikina I.G., Sarksyian K.A., Stepakhin V.D., Skvortsova N.N. Microwave method for synthesis of micro- and nanostructures with controllable composition during gyrotron discharge // J. Nanophoton. 2016. V.10 (1). 012520.
- Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Iskhakova L.D., Kharchev N.K., Kolik L.V., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obratsova E.A., Obratsova E.D., Petrov A.E., Sarksyian K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Vasileva E.A., Zolotukhin A.A. Boron nitride and titanium diboride synthesis initiated by microwave discharge in Ti-B powder mixture in nitrogen atmosphere // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2013. V. 8. P. 58–66.

*Исследование выполнено в рамках госзадания ГЗ БВ10-2023.*

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

STRUCTURE OF SILICATES AND ITS IMPACT ON IRON STEELMAKING <u>Seshadri Seetharaman, Samik Nag, Sujan Hazra</u> .....	5
«МЯГКАЯ» ЛАЗЕРНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ <u>Буряк А.К.</u> .....	5
ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ РЗЭ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ <u>Гавричев К.С., Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В., Гуськов В.Н., Хван А.В.</u> .....	7
МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРАМИ МОНАЦИТА И ГРАНАТА. <u>Еремин Н.Н.</u> .....	10
ПИРОХЛОРЫ И ПЕРОВСКИТЫ. СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ <u>Князев А.В., Шварева А.Г., Сыров Е.В., Крашенинникова О.В., Князева С.С.</u> .....	12
ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И СИНТЕЗ ПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛОВ В ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ <u>Кумкумаджян Е.В., Еганян Дж., Оганесян М.Р., Галоян К.К., Манукян Г.Г., Князьян Н.Б.</u> ...	14
СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И СЛОЖНОСТЬ АНТИПЕРОВСКИТОВ <u>Кривовичев С.В.</u> .....	17
СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ <u>Кузнецов С.А.</u> .....	18
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОДНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ <u>Немудрый А.П.</u> .....	20
ВИТРИФИКАЦИЯ КАК КЛЮЧЕВОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ <u>Ожован М.И.</u> .....	22
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДИОКСИД ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА И ФОТОСОРБЦИИ <u>Ремпель А.А.</u> .....	23
НОВЫЙ ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСИЙ <u>Успенская И.А.</u> .....	23
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЛЕВИТАЦИИ <u>Ушаков С. В.</u> .....	24
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ZRO <sub>2</sub> <u>Фабричная О.Б.</u> .....	27
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИСТРУКТУРНЫХ ФАЗ ПРИ СОЧЕТАНИИ ВОЗДЕЙСТВИЙ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ <u>Хейфец М.Л., Витязь П.А., Сенють В.Т., Колмаков А.Г.</u> .....	28
СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ И СВЕРХТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ <u>Шейндлин М.А.</u> .....	31

<b>ПРАКТИКУМ ПО ОБРАБОТКЕ ДАННЫХ ПОРОШКОВОЙ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОРСКОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ThetaToThensor и RietveldToThensor</b> ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ: ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ RietveldToThensor Филатов С.К., Фирсова В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С. ....	<b>37</b>
--	-----------

## **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ**

<b>НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ ПУЗЫРЬКОВ РАСТВОРЁННОГО ГАЗА В СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ</b> <u>Щёкин А.К.</u> , Кучма А.Е., <u>Аксенова Е.В.</u> .....	<b>41</b>
<b>МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ</b> Зверева И.А. ....	<b>43</b>
<b>СОСТАВ ПАРОГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД ОКСИДАМИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ</b> <u>Казенас Е.К.</u> , Андреева Н.А., Астахова Г.К., Волченкова В.А., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н., Смирнова В.Б., Фомина А.А. ....	<b>45</b>
<b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ <math>ZrO_2-In_2O_3</math></b> <u>Федоров П.П.</u> , Пройдакова В.Ю., Александров А.А., Кузнецов С.В., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. ....	<b>48</b>
<b>НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА</b> <u>Чаркин Д.О.</u> , Стефанович С.Ю. ....	<b>50</b>
<b>ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ Ge-Si-O МЕТОДАМИ CALPHAD ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ</b> <u>Баженова И.А.</u> , Хван А.В., Кондратьев А.В., Динсдэйл А.Т. ....	<b>53</b>
<b>РАСЧЁТ СЕЧЕНИЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ <math>SrO-La_2O_3-ZrO_2</math></b> <u>Ворожцов В.А.</u> , Альмяшев В.И., Столярова В.Л. ....	<b>54</b>
<b>ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ <math>LaPO_4-УРО_4</math></b> Еникеева М.О. ....	<b>55</b>
<b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ</b> <u>Кадырова З.Р.</u> , Эминов А.А., Алиханова З.С. ....	<b>56</b>
<b>ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ-ИТТРИЯ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ</b> <u>Леденёв М.М.</u> , Мишенина Л.Н. ....	<b>59</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ГРАНИЦ ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В СИСТЕМЕ <math>Bi_2O_3-Fe_2O_3-WO_3-(H_2O)</math></b> <u>Ломакин М.С.</u> , Проскурина О.В. ....	<b>61</b>
<b>ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА С ЧАСТИЦАМИ <math>ZrO_2</math> И <math>TiO_2</math></b> <u>Седельникова М.Б.</u> , Кашин А.Д., Угодчикова А.В., Уваркин П.В. ....	<b>62</b>
<b>СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ СМЕШАННОГО ОРТОФЕРРИТА <math>Lu_{1-x}Sc_xFeO_3</math> (<math>0 \leq X \leq 1</math>)</b> <u>Тиханова С.М.</u> , Попков В.И. ....	<b>64</b>
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГАФНАТОВ РЗЭ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА</b> Баженова И.А., Гуськов А.В., Гагарин П.Г., <u>Хван А.В.</u> , Гавричев К.С. ....	<b>65</b>
<b>ФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ <math>MgAl_2O_4 - CaAl_2O_4</math></b> <u>Хомидов Ф.Г.</u> , Кадырова З.Р. ....	<b>67</b>

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ $M_2Zr_2O_7$ ( $M = Nd, La, Eu$ ) ПО ДАНЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ <u>Шугуров С.М.</u> , Лопатин С.И., Курапова О.Ю., Селютин А.А. ....	70
--	----

## **КРИСТАЛЛОХИМИЯ: ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И ПРИРОДОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ МОНОФАЗЫ ЛИНТИСИТА И ИВАНЮКИТА <u>Калашникова Г.О.</u> , Николаев А.И., Папынов Е.К., Герасимова Л.Г., Яковенчук В.Н., Паникоровский Т.Л., Самбуров Г.О., Селиванова Е.А., Пахомовский Я.А., Тананаев И.Г. ....	75
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т., Афанасьев В.П. ....	77
СТРУКТУРНЫЕ АРХЕТИПЫ МИНЕРАЛОВ КАК ОСНОВА ИЗУЧЕНИЯ КВАНТОВОЙ ЗАПУТАННОСТИ <u>Шванская Л.В.</u> , Чареев Д.А., Васильев А.Н. ....	79
ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ НАДГРУППЫ КОЛУМБИТА: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ, ТОПОЛОГИИ, СИММЕТРИИ И КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ <u>Аксенов С.М.</u> , Чуканов Н.В., Пазеро М. ....	82
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $K_{2-x}A_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ( $A - Rb, Cs$ ) <u>Алексеев А.А.</u> , Петьков В.И., Асабина Е.А., Занозин И.Д., Докин Е.С. ....	84
ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <u>Асабина Е.А.</u> , Прохин В.Д., Петьков В.И. ....	86
ТЕРМОКРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСОБОРАТОВ ГРУПП ЛЮДВИГИТА, ПИНАКИОЛИТА И ВАРВИКИТА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ <u>Бирюков Я.П.</u> , Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Вагизов Ф.Г., Филатов С.К. ....	88
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ РЕЗОРБИРУЕМОЙ БИОКЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $CaO-P_2O_5-SiO_2$ <u>Битанова В.А.</u> , Путьяев В.И. ....	89
ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ЭВЛИТИНА <u>Боков А.И.</u> , Петьков В.И., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. ....	91
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ВЫБОРА МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛЮМИНОФОРОВ <u>Бубнова Р.С.</u> , Бирюков Я.П., Шаблинский А.П., Филатов С.К. ....	94
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ НОВЫХ БОРАТОВ, $Na_{17}B_{24}O_{42}I_5$ И $Ag_4(NO_3)(B_3O_6)$ <u>Волков С.Н.</u> , Чаркин Д.О., Киреев В.Е., Аксенов С.М., Бубнова Р.С. ....	95
КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРОСЫ НА ОСНОВЕ Ва-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ВИСМУТА, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ <u>Демина С.В.</u> , Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Колесников И.Е., Бирюков Я.П., Филатов С.К. ....	96
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛЮМИНОФОРА $Zn_2SiO_4:Mn$ Красненко Т.И., Иванова И.В., Самигуллина Р.Ф., Зайцева Н.А. ....	97

ВИЛЛЕМИТОВЫЕ ПИГМЕНТЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ ИЗ ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВ СИЛИКАГЕЛЯ <u>Исаакян А.Р.</u> , Терзян А.М., Петросян И.А., Степанян В.Г., Зулумян Н.О., Бегларян А.А. ....	99
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ <u>Кискин М.А.</u> , Ямбулатов Д.С., Ефимов Н.Н., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. ....	102
ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНИК СПЕКАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $Al_2O_3$ -Ce:YAG ДЛЯ ВЫСОКОМОЩНОГО ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ОСВЕЩЕНИЯ <u>Косьянов Д.Ю.</u> , Ворновских А.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Завьялов А.П., Леонов А.А., Балабанов С.С., Liu X., Li J. ....	103
КОНВЕРСИОННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ СВЕРХЪЯРКОГО БЕЛОГО ЛАЗЕРНОГО ОСВЕЩЕНИЯ <u>Косьянов Д.Ю.</u> , Ворновских А.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Завьялов А.П., Леонов А.А., Wang Y., Cheng Z., Liu X., Li J. ....	105
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА И ГАДОЛИНИТА <u>Кржижановская М.Г.</u> , Копылова Ю.О., Горелова Л.А., Верещагин О.С. ....	106
ФОСФАТЫ СТРУКТУРЫ $\alpha$ - $CaMg_2(SO_4)_3$ <u>Лавренов Д.А.</u> , Петьков В.И. ....	108
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКОФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ Петьков В.И., <u>Лапин А.В.</u> , Куликова Н.С., Боровикова Е.Ю. ....	111
ТОКСИКОТОЛЕРАНТНЫЙ ОРГАНИЗМ <i>ASPERGILLUS NIGER</i> AM1 <u>Миндубаев А.З.</u> , Бабынин Э.В., Минзанова С.Т. ....	114
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОРМА ТРОЙНОГО ОКСИДА $Cu_3O(MoO_4,SO_4)_2$ : ВАРИАНТ СТРУКТУРЫ ГЛИКИНИТА $(Cu,Zn)_3O(SO_4)_2$ <u>Николаевич Г.В.</u> , Чаркин Д.О., Борисов А.С., Сийдра О.И. ....	116
СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ХРОМ АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ГРАНАТА <u>Пятериков Е.А.</u> , Петьков В.И., Фукина Д.Г., Асабина Е.А. ....	117
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТОГО БОРАТА $Sr_3V_{14}O_{24}$ <u>Сизов Г.С.</u> , Юхно В.А., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. ....	120
МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ , $Ca_2SiO_4$ И СТРУКТУРНО СХОДНЫХ МИНЕРАЛОВ (БУБНОВАИТА И ДОБРОВОЛЬСКИЙИТА) НАСЛЕДОВАННЫЕ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ <u>Шаблинский А.П.</u> , Филатов С.К., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С. ....	122
РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ГАЛОТРИХИТА $Fe^{2+}Al_2(SO_4)_2 \cdot 22H_2O$ НА ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЯХ КАМЧАТКИ, ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ <u>Шевелева Р.М.</u> , Житова Е.С., Золотарев А.А., Купчиненко А.Н., Кривовичев С.В., Назарова М.А., Нуждаев А.А., Шиловских В.В., Жегунов П.С. ....	123
ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ <u>Шорец О.Ю.</u> , Филатов С.К., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П. ....	126
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $(Ca_{1-x}Sr_x)_4NdO(VO_3)_3$ : КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <u>Юрьев А. А.</u> , Бубнова Р.С., Юхно В.А. ....	127

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. РОЛЬ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ В ВАРИАЦИИ ВСЕХ УРОВНЕЙ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ	
<u>Кузьмичева Г.М., Акинъшин И.Д., Муштаков А.Г., Маркова Е.Б.</u> .....	131
ДЕТЕКТОРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<u>Базарова Ж.Г., Субанакон А.К., Базаров Б.Г.</u> .....	134
ДИНАМИКА ГОСТЕВЫХ МОЛЕКУЛ В МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТАХ ПО ДАННЫМ ЯМР И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	
<u>Вальковский Г.А., Егоров А.В., Егорова М.И., Щеляпина М.Г.</u> .....	136
ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИД КАЛЬЦИЯ – ДИОКСИД КРЕМНИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ	
<u>Аввакумов Т.В., Вереницин А.И., Кириллова С.А., Альмяшев В.И.</u> .....	139
ФОРМИРОВАНИЕ $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ИСХОДНОЙ КОМПОЗИЦИИ	
<u>Ал Вало Вало, О.В. Альмяшева</u> .....	141
МИШЕНИ ( $\text{MgO}:\text{CoO}$ И $\text{ZnO}:\text{CoO}$ ), ПОЛУЧАЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ДЛЯ ВАКУУМНОГО НАПЫЛЕНИЯ	
<u>Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А.</u> .....	142
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА	
<u>Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Пшенко О.А., Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Конон М.Ю., Куриленко Л.Н., Костырева Т.Г., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А.</u> .....	145
СПЕКТРЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РАСПЛАВОВ $\text{X Na}_2\text{O}-(100-\text{X}) \text{V}_2\text{O}_5$	
<u>Арсланов К.П., Хохряков А.А., Пайвин А.С.</u> .....	148
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{MgO}$	
<u>Архипин А.С., Pisch A., Успенская И.А.</u> .....	149
СТРУКТУРА И ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ТИТАНА И МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +2	
<u>Асабина Е.А., Азаметс А.А., Петьков В.И.</u> .....	150
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ $\text{MoSi}_2$ ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ ДО 1600 °С	
<u>Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.</u> .....	152
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ СИЛИКАТОВ $\text{LiMSiO}_4$ (M - Y, In)	
<u>Васильев Г. В., Коваленко К. Р., Денисова Л. Т.</u> .....	154
ЦИРКОН КАК МАТРИЦА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ – ПОЛУЧЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ	
<u>Виноградов В.Ю., Калинин А.М.</u> .....	156
РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ В НАНОЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА ОЛОВА КАК ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ	
<u>Подурец А.А., Скрипкин Е.В., Черезова П.Ю., Воронцов-Вельяминов П.Н., Осмоловская О.М., Вознесенский М.А.</u> .....	158
МОДИФИКАЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ИОН-ПРОВОДЯЩИХ ЦИРКОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<u>Воротников В.А., Строева А.Ю., Беляков С.А., Иванов А.В., Дувакин А.М., Фоминых А.В., Гребенев В.В., Кузьмин А.В.</u> .....	159

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ(III), ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <u>Глущенко Д. Н.</u> , Селюнина Л. А. ....	160
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{CaR}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (R= Eu – Lu) <u>Денисова Л.Т.</u> , Галиахметова Н.А. ....	162
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ <u>Долматов В.С.</u> , Ефремов В.В., Кириллова Е.В. ....	164
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $\text{TiO}_2$ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ <u>Жомир Г.М.</u> , Кондратьев А.В., Архипин А.С., Успенская И.А. ....	166
СИНИЙ ПИГМЕНТ $(\text{Zn,Cu})_2\text{SiO}_4$ : СИНТЕЗ И СВОЙСТВА <u>Зайцева Н.А.</u> , Иванова И.И., Самигуллина Р.Ф., Красненко Т.И. ....	168
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-СИНТЕЗНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДЕНИЯ <u>Артамонова О.В.</u> , <u>Закатов А.Б.</u> ....	169
ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ <u>Закирьянов П.О.</u> , Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю., Середа В.В., Малышкин Д.А., Мазурин М.О. ....	172
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ <u>Каймонов М.Р.</u> , Сафронова Т.В. ....	173
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ГЕМАТИТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <u>Кирик Н.П.</u> , Рабчевский Е.В., Соловьев Л.А., Крылов А.С., Боронин А.И., Кощев С.В., Шишкина Н.Н., Аншиц А.Г. ....	175
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ И $\text{Al}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СООБЖИГАЕМОЙ КЕРАМИКИ <u>Костянян А.К.</u> , Манукян А.Г., Саргсян К.А., Караханян Г.С., Погосян М.А. ....	177
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕКСТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИТАХ $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ПРИ ИХ ПОЛУЧЕНИИ ТЕМПЛАТНЫМ И ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДАМИ <u>Кузнецова С.А.</u> , Халипова О.С. ....	179
ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА $\text{MoO}_3$ И $\text{V}_2\text{O}_5$ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТОВ $\text{MoO}_3(\text{V}_2\text{O}_5)/\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ <u>Кузнецова С.А.</u> , Халипова О.С. ....	182
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ <u>Кузьменков О.А.</u> , Калинин А.М., Неведомский В.Н. ....	186
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ ИК-ПРОЗРАЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СТЕКЛА Григорян Т.В., Тороян В.П., Гаспарян Л.А., Еганян Дж.Р., <u>Манукян Г.Г.</u> , Князян Н.Б. ....	187
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ФЕНТОНОПОДОБНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО <u>Мещерякова А.А.</u> , Куркин Н.А., Томина Е.В. ....	190
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ ФЕРРИТ НИКЕЛЯ – ОКСИД ЦИНКА <u>Немкова Д.И.</u> , Кроликов А.Е., Павликов А.Ю., Пикурова Е.В., Сайкова С.В. ....	192
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫЕ ПОКРЫТИЯ <u>Овчинников Е.В.</u> , Михайлов В.В., Шарнаев А.Н., Овчинников А.Е. ....	194

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МЕДИ: ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ	
<u>Павликов А.Ю.</u> , Сайкова С.В., Немкова Д.И., Карпов Д.В. ....	197
КОМПОЗИТЫ КОРУНД/ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ, ДИСПЕРСИОННО УПРОЧНЕННЫЕ ГЕКСААЛЮМИНАТОМ СТРОНЦИЯ	
<u>Подзорова Л.И.</u> , Ильичёва А.А., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С., Пенькова О.И. ....	200
ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Cr-SnO <sub>2</sub> ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ БЫСТРОЙ И ЭКОЛОГИЧНОЙ УТИЛИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В РЕАЛЬНОЙ ПРОБЕ ВОДЫ	
<u>Подурец А.А.</u> , Бондаренко И.В., Кечин А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. ....	203
КЕРАМИКА И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - Mg <sub>4</sub> Na(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	
<u>Преображенский И.И.</u> , Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Дейнеко Д.В., Путляев В.И. ....	204
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ОКСИДА СКАНДИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ Y <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>15</sub> -Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<u>Протасов А.С.</u> , Сенина М.О., Лемешев Д.О. ....	206
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАНГАНИТА НИКЕЛЯ	
<u>Сайкова С.В.</u> , Немкова Д.И., Кроликов А.Е. ....	209
ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОСИЛИКАТА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ	
<u>Саргсян А.А.</u> , Азатян Т.С., Князян Н.Б., Григорян Т.В., Казарян А.А., Арутюнян В.Р., Асланян А.М., Петросян А.А., Кочарян Л.К., Баграмян В.В. ....	210
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТРОНЦИАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	
<u>Северенков И.А.</u> , Алексеев М.К., Зайчук Т.В., Анашкина А.А., Спиридонов Ю.А. ....	213
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
<u>Сенина М.О.</u> , Мартюхова Д.А., Попова Н.А. ....	215
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ SrCoO <sub>3-δ</sub> – LnCoO <sub>3-δ</sub> (Ln=Eu, Dy)	
<u>Соломахина Е.Е.</u> , Умуракова Л.Ф., Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксенова Т.В. ....	217
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ M' <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -M'' <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -R <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (M' = Na, Ag; M'' = Rb, Cs; R = Bi, In) И ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ M'M'' <sub>2</sub> R(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (M'M''R = NaCsBi, AgCsBi, AgRbIn)	
<u>Спиридонова Т.С.</u> , Солодовников С.Ф., Савина А.А., Юдин В.Н., Хайкина Е.Г. ....	219
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПО КИСЛОРОДУ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КОБАЛЬТИТОВ	
<u>Сунцов А.Ю.</u> , Политов Б.В., Кожевников В.Л. ....	220
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ La <sub>2-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ni <sub>1-y</sub> Cu <sub>y</sub> O <sub>4+δ</sub>	
<u>Суханов К.С.</u> , Соболев М.Е., Егорова М.В., Гилев А.Р., Киселев Е.А. ....	221
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnO: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И РАСЧЕТНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ	
<u>Ткаченко Д.С.</u> , Желтова В.В., Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г. ....	223
ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ И МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	
<u>Угодчикова А.В.</u> , Седелникова М.Б., Толкачева Т.В., Глухов И.А., Химич М.А.,	

Шаркеев Ю.П. ....	224
КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ДИЛАТОМЕТРИЯ КОМПОЗИТОВ $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$	
<u>Уголков В.Л.</u> , Ковальчук Н.А., Мезенцева Л.П., Осипов А.В. ....	226
КЕРАМИКА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , ДОПИРОВАННАЯ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ВИСКЕРСАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3$	
<u>Ульянова Т.М.</u> , Овсеенко Л.В., Крутько Н.П. ....	229
АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{V}_2\text{O}_5$ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ PH	
<u>Хейн Мьят Лвин</u> , Яровая О. В. ....	230
ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ХИМИЯ ДЕФЕКТОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<u>Цветков Д.С.</u> , Середа В.В., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Цветкова Н.С., Яговитин Р.Е., Зуев А.Ю. ....	233
НОВЫЙ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫЙ ДИФОСФАТ $\text{K}_3\text{CsZn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	
<u>Цыганкова Д.И.</u> , Синельщикова О.Ю., Уголков В.Л. ....	233
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ШПИНЕЛИ, КОРУНДА И КВАРЦА	
<u>Шарафеев Ш.М.</u> , Казьмина О.В., Губанов В.А., Кутугин А.В., Полушин Г.В. ....	235
СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ	
<u>Шляхтин О.А.</u> , Малышев С.А., Тимофеев Г.М., Мазо Г.Н. ....	238
АВ ІNІТІО РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В РАСПЛАВЕ $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_3$	
<u>Юрьев А. А.</u> , Цымбалист М. М., Самойлова М. А., Хохряков А. А. ....	240

## **МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ И АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ. УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ**

РАЗРАБОТКА ГИБРИДНЫХ РАДИОИЗОТОПНЫХ БАТАРЕЙ НА $\alpha$ И $\beta$ ИСТОЧНИКАХ	
Зеленина Е. ВСахоненкова., А. П., Сычев М. М., Бахметьев В. В. ....	247
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА $\text{ZR}(\text{NB})\text{N}$ С КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе	
<u>Ковалев И.А.</u> , Кочанов Г.П., Тарасов Б.А., Семина В.К., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. ....	250
РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СТЕКЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОНАМИ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ	
<u>Кравец В.А.</u> , Дементьева Е.В., Попова Т.Б., Бураков Б.Е., Яговкина М. А., Заморянская М.В. ....	252
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ	
Кузнецов С.А. ....	253
СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВ СИЛИКАТА ЦИНКА	
<u>Ярусова С.Б.</u> , Жевтун И.Г., Михайлов М.М., Гордиенко П.С. ....	255

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИАЛОНОВ <u>Ахмадулина Н.С.</u> , Сиротинкин В.П., Ким К.А., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Шевцов С.В., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. ....	261
ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ И $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ <u>Балабанова Е.А.</u> , Репин Д.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Полякова И.Г. ....	264
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА <u>Белоусова О.Л.</u> , Парунова А.Н., Кузнецова В.А., Хамова Т.В., Уголков В.Л., Федоренко Н.Ю. ....	266
ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОРАТА $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{VO}_3)_3$ Бирюков Я.П. ....	268
ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ОБРАБОТКИ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Гынгазов С.А., <u>Болтуева В.А.</u> , Васильев И.П., Гынгазов А.С. ....	269
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОКСИЛАТОВ НИКЕЛЯ В САМОГЕНЕРИРУЕМОЙ АТМОСФЕРЕ <u>Брянцева Ю.Д.</u> , Уфлянд И.Е. ....	271
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, СИММЕТРИИ И ПОЛИТИПИИ СЛОЖНЫХ ТЕЛЛУРИТ-ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <u>Вайтиева Ю.А.</u> , Чаркин Д.О., Омельченко Т.А., Волков С.Н., Аксенов С.М. ....	273
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $\text{Ln-M-Me-O}$ ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ ; $\text{M} = \text{Sr, Ba}$ ; $\text{Me} = \text{Co, Fe}$ ) <u>Волкова Н.Е.</u> , Бастрон И.А., Захаров М.Д., Колесникова С.А. ....	276
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕКЛАССИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ <u>Восканян Л.А.</u> , Сюккалова Е.А., Садецкая А.В., Главинская В.О., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А. <sup>1</sup> , Осмоловская О.М. ....	278
ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ И НИКЕЛЯ <u>Гатина Э.Н.</u> , Масленникова Т.П. ....	279
ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЛАНТАНА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ СТЕКОЛ <u>Гирсова М.А.</u> , Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Саратовский А.С., Антропова Т.В. ....	280
МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ <u>Григорьева Т.Ф.</u> , Дудина Д.В., Ухина А.В., Видюк Т.М., Девяткина Е.Т., Восмерилов С.В., Ковалева С.А., Ляхов Н.З. ....	282
ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДАХ ФЕРРИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ (LSF) И ЕГО КОБАЛЬТОСОДЕРЖАЩЕЙ МОДИФИКАЦИИ (LSCF) <u>Гуськов Р.Д.</u> , Попов М.П., Ковалев И.В., Немудрый А.П. ....	285

<b>СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПУЧКЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ</b>	
<u>Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Суржиков А.П.</u> .....	<b>286</b>
<b>СПЕКАНИЕ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ</b>	
<u>Клишин А.П., Гынгазов С.А., Верещагин В.И.</u> .....	<b>289</b>
<b>ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <math>\varphi</math>-<math>\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}</math></b>	
<u>Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.</u> .....	<b>292</b>
<b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕРАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ</b>	
<u>Жинкина О.А., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Панин А.И., Панина Н.С.</u> .....	<b>294</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ <math>\text{LiScGeO}_4</math> И <math>\text{LiScSiO}_4</math></b>	
<u>Иртюго Л.А.</u> .....	<b>295</b>
<b>ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ <math>\text{Bi}_{1,8}\text{La}(\text{Er}, \text{Eu})_{0,2}\text{O}_3 - \text{ZnO} (\text{MgO})</math></b>	
<u>Каймиева О.С., Федорова В.П., Буянова Е.С., Петрова С.А.</u> .....	<b>297</b>
<b>СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ <math>\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Ni}(\text{Co})_2\text{O}_3</math> В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b>	
<u>Калинина М.В., Хамова Т.В., Ефимова Л.М., Мякин С.В., Кручинина И.Ю.</u> .....	<b>298</b>
<b>ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ <math>\text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2</math> ПРИ 450 °С</b>	
<u>Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Сийдра О.И.</u> .....	<b>301</b>
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ <math>\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{GeO}_2</math>. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ</b>	
<u>Кириллова С.А., Альмяшев В.И.</u> .....	<b>303</b>
<b>ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА ОКСИДА <math>\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}</math></b>	
<u>Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Немудрый А.П.</u> .....	<b>304</b>
<b>МОДИФИКАЦИЯ МДО-ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ И КВАРЦЕМ</b>	
<u>Ковальчук А.А., Федоров А.А., Комаров А.И., Романюк А.С., Шипалов Д.А.</u> .....	<b>305</b>
<b>КИНЕТИКА КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ДВУХФАЗНОГО СТЕКЛА СИСТЕМЫ <math>\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{NiO}</math></b>	
<u>Конон М.Ю., Анфимова И.Н., Семенова Е.А., Дикая Л.Ф., Антропова Т.В.</u> .....	<b>307</b>
<b>ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ <math>\text{Ln}_3\text{BSi}_2\text{O}_{10}</math> (<math>\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}</math>) В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 30 – 1200 °С</b>	
<u>Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г., Юхно В.А., Поволоцкий А.В.</u> .....	<b>309</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ КАЛИЯ НА ПРОТОНЫ В СЛОИСТОМ ОКСИДЕ <math>\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}</math></b>	
<u>Кулагина А.В., Храмова А.Д., Силуков О.И., Зверева И.А.</u> .....	<b>311</b>
<b>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ <math>\text{MgO} - \text{NiO} - \text{SiO}_2</math> В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НАНОТРУБОК <math>\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 - \text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4</math></b>	
<u>Кургузкина М.Е., Масленникова Т.П., Уголков В.Л., Гусаров В.В.</u> .....	<b>313</b>
<b>ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО НИОБАТА <math>\text{CsBa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}</math></b>	
<u>Курносенко С.А., Силуков О.И., Буров А.А., Бирюков Я.П., Зверева И.А.</u> .....	<b>315</b>
<b>ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЕ АДДИТИВНОЕ СПЕКАНИЕ <math>\text{LiZn}</math> ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА</b>	
<u>Лысенко Е.Н., Николаев Е.В., Власов В.А., Суржиков А.П.</u> .....	<b>316</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ <math>\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}</math></b>	
<u>Малышкин Д.А., Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Волкова Н.Е., Мазурин М.О., Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.</u> .....	<b>318</b>
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА.</b>	
<u>Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Уголков В.Л., Коптелова Л.А., Акатов А.А.</u> .....	<b>319</b>

ПОДХОДЫ К РЕГУЛИРОВАНИЮ ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ Cr-SnO <sub>2</sub> МЕТОДОМ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ	
<u>Подурец А.А.</u> , Бондаренко И.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. ....	322
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМИНАТОВ (La <sub>1-x</sub> No <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ	
<u>Попова В.Ф.</u> , Тугова Е.А. ....	323
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЦИНКА	
<u>Саратовский А.С.</u> , Гирсова М.А., Евстропьев С.К., Антропова Т.В. ....	324
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДОМ КАЛЬЦИЯ	
<u>Северенков И.А.</u> , Устюгова Е.В., Зайчук Т.В., Спиридонов Ю.А. ....	325
ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ RCoO <sub>3-δ</sub>	
<u>Середа В.В.</u> , Цветков Д.С., Середа А.В., Яговитин Р.Е., Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Зуев А.Ю. ....	327
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА γ-ОКСОНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА	
Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., <u>Скворцова Л.Г.</u> , Пастухов Д.А., Сиротинкин В.П., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. ....	328
ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА И СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ (CeO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> (Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Калинина М.В., Мякин С.В., <u>Фарафонов Н.В.</u> , Локтюшкин Н.Р., Кручинина И.Ю. ....	332
ТЕРМОЛИЗ N, Na-ФОРМ ТИТАНСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ	
<u>Хроменко В.Е.</u> , Гусакова Ю.Н., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А. ....	334
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЗИЙ	
<u>Цыганова Т.А.</u> , Мякин С.В., Лушанкин Я.П. ....	336
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА ФЕРРИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ (LSCF)	
<u>Черендина О.В.</u> , Шубникова Е.В., Брагина О.А., Хохлова М.О., Немудрый А.П. ....	338
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ	
<u>Швалюк Д.Н.</u> , Силюков О.И. ....	339
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА ZR(U)N С КИСЛОРОДОМ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе	
<u>Шевцов С.В.</u> , Кочанов Г.П., Шорников Д.П., Нечаев А.Н., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. ....	342
ОБРАЗОВАНИЕ ОКСОНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ	
Ахмадуллина Н.С., Гусейн-заде Н.Г., Скворцова Н.Н., Степахин В.Д., Борзосекон В.Д., Воронова Е.В., Гаянова Т.Э., Козак А.К., Летунов А.А., Малахов Д.В., Соколов А.С., <u>Шишилов О.Н.</u> ....	344
<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b> .....	347
<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ</b> .....	358

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<b>C</b>		Афанасьев В.П.	77
Cheng Z.	105	Ахмадуллина Н.С.	261, 328, 344
<b>H</b>		<b>Б</b>	
Hazra Sujan A. A.	5	Бабынин Э.В.	114
<b>L</b>		Баграмян В.В.	210
Li J.	103, 105	Баженова И.А.	53, 65
Liu X.	103, 105	Базаров Б.Г.	134
<b>N</b>		Базарова Ж.Г.	134
Nag Samik	5	Баикин А.С.	200
<b>P</b>		Балабанов С.С.	103
Pisch A.	149	Балабанова Е.А.	264
<b>S</b>		Баньковская И.Б.	152
Seetharaman Seshadri	5	Баранчиков А.Е.	102
<b>W</b>		Бастрон И.А.	276
Wang Y.	105	Бахметьев В. В.	247
<b>A</b>		Бегларян А.А.	99
Аввакумов Т.В.,	139	Белоусова О.Л.,	266
Азаметс А.А.	150	Беляков С.А.	159
Азатян Т.С.	210	Беспрозванных Н.В.	292
Акатов А.А.	319	Бирюков Я.П.	88, 94, 96, 122, 268, 315
Акинъшин И.Д.	131	Битанова В.А.	89
Аксенов С.М.	82, 95, 273	Бобрышева Н.П.	203, 223, 278, 322
Аксенова Е.В.	41	Бойко А.А.	142
Аксенова Т.В.	217	Боков А.И.	91
Ал Вало Вало	141	Болтуева В.А.	269, 286
Александров А.А.	48	Бондаренко И.В.	203, 322
Алексеев А.А.	84	Борзосеков В.Д.	344
Алексеев М.К.	213	Борисов А.С.	116
Алиханова З.С.	56	Боровикова Е.Ю.	111
Аль-Камали М.Ф.С.Х.	142	Боронин А.И.	175
Альмяшев В.И.	54, 139, 303	Брагина О.А.	338
Альмяшева О.В.	48, 141	Брюзгина А.В.	217
Анашкина А.А.	213	Брянцева Ю.Д.	271
Андреева Н.А.	45	Бубнова Р.С.	37, 88, 94, 95, 96, 120, 122, 126, 127
Антонова О.С.	200	Бураков Б.Е.	252
Антропова Т.В.	145, 280, 307, 324	Бурмистров В.А.	334
Анфимова И.Н.	145, 280, 307	Буров А.А.	315
Анфимова И.Н.		Буряк А.К.	5
Анфимова И.Н.		Буянова Е.С.	297
Аншиц А.Г.	175	<b>В</b>	
Арсланов К.П.	148	Вагизов Ф.Г.,	88
Артамонова О.В.	169	Вайтиева Ю.А.	273
Арутюнян В.Р.	210	Вальковский Г.А.	136
Архипин А.С.	149, 166	Васильев А.Н.	79
Асабина Е.А.	84, 86, 117, 150	Васильев Г. В.	154
Асланян А.М.	210		
Астахова Г.К.	45		

Васильев И.П.	269, 286	Дементьева Е.В.	252
Вереницин А.И.	139	Демина С.В.	96
Верещагин В.И.	289	Денисова Л.Т.	154, 162
Верещагин О.С.	106	Дикая Л.Ф.	145, 307
Видюк Т.М.	282	Динсдэйл А.Т.	53
Виноградов В.Ю.	156	Докин Е.С.	84
Витязь П.А.	28, 77	Долматов В.С.	164
Власов В.А.	316	Дувакин А.М.	159
Вознесенский М.А.	158, 203, 223, 278, 322	Дудина Д.В.	282
Волков С.Н.	27, 95, 273	<b>Е</b>	
Волкова Н.Е.	276, 318	Евстропьев С.К.	324
Волкова Н.Е.		Еганян Дж.	14, 187
Волченкова В.А.	45	Егоров А.В.	136
Ворновских А.А.	103, 105	Егорова М.В.	221
Ворожцов В.А.	54	Егорова М.И.	136
Воронова Е.В.	344	Еникеева М.О.	55
Воронцов-Вельяминов П.Н.	158	Еремин Н.Н.	10
Воротников В.А.	159	Ершов Д.С.	292
Восканян Л.А.	278	Ефимов Н.Н.	102
Восмерилов С.В.	282	Ефимова Л.Н.	298
<b>Г</b>		Ефремов В.В.	164
Гавричев К.С.	7, 65	<b>Ж</b>	
Гагарин П.Г.	7, 65	Жевтун И.Г.	255
Галиахметова Н.А.	162	Жегунов П.С.	123
Галоян К.К.	14	Желтова В.В.	223
Гаспарян Л.А.	187	Жинкина О.А.	294
Гатина Э.Н.	279	Житова Е.С.	123
Гаянова Т.Э.	344	Жомин Г.М.	166
Герасимова Л.Г.	75	<b>З</b>	
Гилев А.Р.	221	Завьялов А.П.	103, 105
Гирсова М.А.	145, 280, 324	Зайцева Н.А.	97, 168
Главинская В.О.	278	Зайчук Т.В.	213, 325
Глухов И.А.	224	Закатов А.Б.	169
Глущенко Д. Н.	160	Закирьянов П.О.	172
Головина Г.Ф.	145, 280	Заморьянская М.В.	252
Гордиенко П.С.	255	Занозин И.Д.	84
Горелова Л.А.	106	Захаров М.Д.	276
Гребенев В.В.	159	Зверева И.А.	43, 311, 315
Григорьева Т.Ф.	282	Зеленина Е. В.	247
Григорян Т.В.	187, 210	Зиннатуллин А.Л.	88
Губанов В.А.,	235	Золотарев А.А.	123
Гусакова Ю.Н.,	334	Зуев А.Ю.	172, 233, 318, 327
Гусаров В.В.	48, 313	Зулумян Н.О.	99
Гусейн-заде Н.Г.	344	<b>И</b>	
Гуськов А.В.	7, 65	Иванов А.В.	159
Гуськов В.Н.	7	Иванов В.К.	102
Гуськов Р.Д.	285, 304	Иванов И.Л.	172, 233, 318, 327
Гынгазов А.С.	269	Иванова И.В.	97
Гынгазов С.А.	269, 286, 289	Иванова И.И.	168
<b>Д</b>		Ильичёва А.А.	200
Девяткина Е.Т.	282	Иртюго Л.А.	295
Дейнеко Д.В.	204		

Исаакян А.Р.	99	Кощеев С.В.	175
Ищенко А.В.	328	Кравец В.А.	252
<b>К</b>		Красненко Т.И.	97, 168
Кадырова З.Р.	56, 67	Крашенинникова О.В.	12
Казарян А.А.	210	Кржижановская М.Г.	106, 120, 309
Казенас Е.К.	45	Кривовичев С.В.	17, 123
Казьмина О.В.	235	Кроликов А.Е.	192, 209
Каймиева О.С.	297	Крутько Н.П.	229
Каймонов М.Р.	173	Кручинина И.Ю.	298, 332
Калашникова Г.О.	75	Крылов А.С.	175
Калинина М.В.	298, 332	Кузнецов С.А.	18, 253
Калинкин А.М.	156, 186	Кузнецов С.В.	48
Караханян Г.С.	177	Кузнецова В.А.	266
Каргин Ю.Ф.	261, 328	Кузнецова С.А.	179, 182
Карпов Д.В.	197	Кузьменков О.А.	186
Кашин А.Д.	62	Кузьмин А.В.	159
Кечин А.А.	203	Кузьмичева Г.М.	131
Ким К.А.	261	Кулагина А.В.	311
Киреев В.Е.	95, 301	Куликова Н.С.	111
Кирик Н.П.	175	Кумкумаджян Е.В.	14
Кириллова Е.В.	164	Купчиненко А.Н.	123
Кириллова С.А.	139, 303	Курапова О.Ю.	70
Киселев Е.А.	221	Кургузкина М.Е.	313
Кискин М.А.	102	Куриленко Л.Н.	145, 280
Климашина Е.С.	204	Куркин Н.А.	190
Клишин А.П.	289	Курносенко С.А.	315
Князев А.В.	12	Кутугин А.В.	235
Князева С.С.	12	Кучма А.Е.	41
Князьян Н.Б.	14, 187, 210	<b>Л</b>	
Ковалев И.А.	250, 342	Лавренев Д.А.	108
Ковалев И.А.		Лапин А.В.	111
Ковалев И.В.	285, 304	Леденёв М.М.	59
Ковалева С.А.	282	Лемешев Д.О.	206
Коваленко К. Р.	154	Леонов А.А.	103, 105
Коваленко Л.Ю.	334	Летунов А.А.	344
Ковальчук А.А.	305	Локтюшкин Н.Р.	332
Ковальчук Н.А.	226	Ломакин М.С.	61
Кожевников В.Л.	220	Лопатин С.И.	70, 264, 294
Козак А.К.	344	Лушанкин Я.П.	336
Колесников И.Е.	96	Лысенко Е.Н.	316
Колесникова С.А.	276	Лысенков А.С.	261
Колмаков А.Г.	28	Ляхов Н.З.	282
Коловертнов Д.В.	152	<b>М</b>	
Комаров А.И.	305	Мазо Г.Н.	238
Кондратьев А.В.	53, 166	Мазурин М.О.	172, 318, 327
Конон М.Ю.	145, 307	Малахов Д.В.	344
Коптелова Л.А.	319	Мальшев С.А.	238
Копылова Ю.О.	106, 309	Мальшкин Д.А.	172, 233, 318, 327
Костанян А.К.	177		
Костырева Т.Г.	145	Манукян А.Г.	187
Косьянов Д.Ю.	103, 105	Манукян Г.Г.	14, 177
Кочанов Г.П.	250, 342	Маркин А.В.	91
Кочарян Л.К.	210	Маркова Е.Б.	131

Мартюхова Д.А.	215		150
Масленникова Т.П.	279, 313	Пикурова Е.В.	192
Мезенцева Л.П.	226, 319	Поволоцкий А.В.	96, 309
Мещерякова А.А.	190	Погосян М.А.	177
Миндубаев А.З.	114	Подзорова Л.И.	200
Минзанова С.Т.	114	Подурец А.А.	158, 203, 322
Михайлов В.В.	194	Полиотов Б.В.	220
Михайлов М.М.	255	Полушин Г.В.	235
Мишенина Л.Н.	59, 236	Полякова И.Г.	264
Муштаков А.Г.	131	Попков В.И.	64
Мякин С.В.	298, 332, 336	Попов М.П.	285, 304
<b>Н</b>		Попова В.Ф.	323
Назарова М.А.	123	Попова Н.А.	215
Неведомский В.Н.	186	Попова Т.Б.	252
Немкова Д.И.	192, 197, 209	Преображенский И.И.	204
Немудрый А.П.	20, 285, 304,	Пройдакова В.Ю.	48
	338	Проскурина О.В.	61
Нечаев А.Н.	342	Протасов А.С.	206
Николаев А.И.	75	Прохин В.Д.	86
Николаев Е.В.	316	Путляев В.И.	89, 204
Николаевич Г.В.	116	Пшечко О.А.	145
Нуждаев А.А.	123	Пятериков Е.А.	117
<b>О</b>		<b>Р</b>	
Овсеенко Л.В.	229	Рабчевский Е.В.	175
Овчинников А.Е.	194	Ремпель А.А.	23
Овчинников Е.В.	194	Репин Д.А.	264
Овчинникова О.А.	45	Романюк А.С.	305
Оганесян М.Р.	14	<b>С</b>	
Ожован М.И.	22	Савина А.А.	219
Омельченко Т.А.	273	Садецкая А.В.	278
Осипов А.В.	226, 319	Сайкова С.В.	192, 197, 209
Осмоловская О.М.	158, 203, 223,	Самбуров Г.О.	75
	278, 322	Самигуллина Р.Ф.	97, 168
Осмоловский М.Г.	203, 223, 278,	Самойлова М. А.	240
	322	Саратовский А.С.	280, 324
<b>П</b>		Саргсян А.А.	177
Павликов А.Ю.	192, 197	Саргсян К.А.	210
Пазеро М.	82	Сафронова Т.В.	173
Пайвин А.С.	148	Сахоненкова А. П.	247
Паникоровский Т.Л.	75	Северенков И.А.	312, 325
Панин А.И.	294	Седельникова М.Б.	62, 224
Панина Н.С.	294	Селиванова Е.А.	75
Папынов Е.К.	75, 103, 105	Селюнина Л. А.	160
Парунова А.Н.	266	Селютин А.А.	70
Пастухов Д.А.	328	Семенова Е.А.	145, 307
Пахомовский Я.А.	75	Семина В.К.	250
Пенкина Т.Н.	45	Сенина М.О.	206, 215
Пенькова О.И.	200	Сенють В.Т.	28, 77
Петрова С.А.	297	Середа А.В.	327
Петросян А.А.	99	Середа В.В.	172, 233, 318,
Петросян И.А.	210		327
Петьков В.И.	84, 86, 91,	Сизов Г.С.	120
	108, 111, 117,	Сийдра О.И.	116, 301

Силуков О.И.	311, 316, 339	Ухина А.В.	282
Синельщикова О.Ю.	292, 233	Ушаков С. В.	24
Сиротинкин В.П.	200, 261, 328	<b>Ф</b>	
Скворцова Л.Г.	328	Фабричная О.Б.	27
Скворцова Н.Н.	344	Фарафонов Н.В.	332
Скрипкин Е.В.	158	Федоренко Н.Ю.	266
Смирнова В.Б.	45	Федоров А.А.	305
Смирнова Н.Н.	91	Федоров П.П.	48
Соболь М.Е.	221	Федорова В.П.	297
Соколов А.С.	344	Филатов С.К.	37, 88, 94, 96, 120, 122, 126
Солнцев К.А.	250, 342	Филиппов Я.Ю.	204
Соловьев Л.А.	175	Фирсова В.А.	37
Солодовников С.Ф.	219	Фомина А.А.	45
Соломахина Е.Е.	217	Фоминых А.В.	159
Спиридонов Ю.А.	213, 325	Фролова М.Г.	261
Спиридонов Ю.А.		Фукина Д.Г.	117
Спиридонова Т.С.	219	<b>Х</b>	
Степанян В.Г.	99	Хайкина Е.Г.	219
Степахин В.Д.	344	Халипова О.С.	179, 182
Стефанович С.Ю.	50	Хамова Т.В.	266, 298
Столярова В.Л.	54	Хван А.В.	7, 53, 65
Строева А.Ю.	159	Хейн Мьят Лвин	230
Субанакон А.К.	134	Хейфец М.Л.	28, 77
Сунцов А.Ю.	220	Химич М.А.	224
Суржиков А.П.	286, 316	Хомидов Ф.Г.	67
Суханов К.С.	221	Хорошилов А.В.	7
Сыров Е.В.	12	Хохлова М.О.	338
Сычев М. М.	247	Хохряков А. А.	148, 240
Сюккалова Е.А.	278	Храмова А.Д.	311
<b>Т</b>		Хроменко В.Е.	334
Тананаев И.Г.	75	<b>Ц</b>	
Тарасов Б.А.	250	Цветков Д.С.	172, 233, 318, 327
Терзян А.М.	99	Цветкова Н.С.	233
Тимофеев Г.М.	238	Цыганкова Д.И.	233
Тиханова С.М.	64	Цыганова Т.А.	336
Ткаченко Д.С.	223	Цымбалист М. М.	240
Толкачева Т.В.	224	<b>Ч</b>	
Томина Е.В.	190	Чареев Д.А.	79
Тороян В.П.	187	Чаркин Д.О.	50, 95, 116, 273, 301
Тугова Е.А.	323	Черезова П.Ю.	158
Тюрнина З.Г.	264	Черендина О.В.	338
Тюрнина Н.Г.	264	Чернявский А.С.	250, 342
<b>У</b>		Чуканов Н.В.	82
Уваркин П.В.	62	<b>Ш</b>	
Угодчикова А.В.	62, 224	Шаблинский А.П.	88, 94, 96, 122, 126
Уголков В.Л.	226, 233, 266, 313, 319	Шарафеев Ш.М.	235
Ульянова Т.М.	229	Шаркеев Ю.П.	224
Умуракова Л.Ф.	217	Шарнаев А.Н.	194
Урусова А.С.	217	Швалюк Д.Н.	339
Успенская И.А.	23, 149, 166		
Устюгова Е.В.	325		
Уфлянд И.Е.	271		

Шванская Л.В.	79
Шварева А.Г.	12
Шевелева Р.М.	123
Шевцов С.В.	250, 261, 342
Шейндлин М.А.	31
Шеляпина М.Г.	136
Шиловских В.В.	123
Шипалов Д.А.	305
Шичалин О.О.	103, 105
Шишилов О.Н.	261, 328, 344
Шишкина Н.Н.	175
Шишова В.А.	236
Шляхтин О.А.	238
Шорец О.Ю.	126
Шорников Д.П.	342
Шубникова Е.В.	338
Шугуров С.М.	70, 264, 294
<b>Щ</b>	
<u>Щёкин А.К.</u>	41
<b>Э</b>	
Эминов А.А.	56
<b>Ю</b>	
Юдин В.Н.	219
Юрьев А. А.	240
Юрьев Ар. А.	127
Южно В.А.	120, 127, 309
<b>Я</b>	
Яговитин Р.Е.	233, 318, 327
Яговкина М. А.	252
Яковенчук В.Н.	75
Ямбулатов Д.С.	102
Яровая О. В.	230
Ярусова С.Б.	255