

## Особенности фазообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при использовании гидротермальной подготовки предшественников

А. В. Федорова,\* О. Н. Пестова, А. А. Селютин, В. Л. Столярова

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7—9.  
E-mail: avfedorova@gmail.com

Исследованы особенности фазообразования образцов трехкомпонентной системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , полученных в условиях гидротермальной обработки предшественников с последующим прокаливанием шихты в различных условиях (варьирование температуры и продолжительности прокаливания). Идентификация образцов проведена методами дифрактометрии высокого разрешения, синхронного термического анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Методом РФА установлено образование во всех образцах рентгеноаморфной фазы и кристаллических фаз. Кристаллические фазы, обнаруженные в изученных образцах методом дифрактометрии высокого разрешения, соответствуют структурам  $\text{CsAlSiO}_4$  при соотношениях оксидов  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  и  $30.0 : 50.0 : 20.0$ . Для образца, содержащего эквимольные количества соответствующих оксидов, кристаллические фазы отвечают  $\text{CsAlO}_2$ ,  $\text{CsAlSiO}_4$  и образующемуся на поверхности  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Согласно результатам изучения методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии элементный состав образцов, полученных после термической обработки, остается близким к стехиометрически заложенному.

**Ключевые слова:** оксидные системы, гидротермальный синтез, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, алюминаты цезия, силикаты цезия.

В настоящее время оксидные стеклообразующие системы находят все более широкое применение в различных областях современной техники при получении высокотехнологичных оптических волокон<sup>1</sup>, материалов для регенерации костей и тканей<sup>2</sup>, а также при захоронении радиоактивных отходов<sup>3</sup>. Особое внимание исследователей привлекают оксидные системы на основе оксидов кремния и алюминия<sup>4–6</sup>, позволяющие получать стеклокерамические материалы с широким спектром заданных физико-химических свойств<sup>7–10</sup>.

Наиболее перспективными и в то же время наиболее сложными для изучения в этом ряду являются системы, содержащие атомы цезия, что связано с высокой гигроскопичностью и химической активностью оксопроизводных цезия, значительно возрастающей при повышении температуры<sup>11–14</sup>. Именно этими причинами, по видимому, обусловлено ограниченное число публикаций, в которых описаны синтез и изучение цезийсодержащих систем.

Результаты исследований особенностей кристаллической структуры, выполненных многими авторами<sup>15–17</sup>, свидетельствуют о стабилизации стеклообразного, аморфного и кристаллическо-

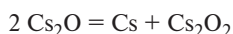
го состояний в тройной оксидной системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . При изучении летучести соединений цезия методом масс-спектрометрии<sup>15</sup> показано, что после обжига алюмосиликатов  $\text{CsAlSiO}_4$ ,  $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$  при температурах выше 1473 К основным компонентом газовой фазы является цезий. При этом уменьшение содержания цезия в алюмосиликатах связано не только с повышением температуры обжига, но и с наличием примесных фаз, с размером частиц и другими параметрами, которыми возможно управлять, варьируя условия синтеза образцов. Это свидетельствует о том, что выбор предшественника для получения термически устойчивых образцов тройной системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является очень важным.

Отметим, что в последние годы особое внимание уделяется исследованию нанодисперсных оксидных систем<sup>18–20</sup>. В частности, при изучении нанокристаллических образцов алюмосиликатов цезия проиллюстрирована перспективность их применения для создания сорбирующих материалов и цеолитов, что обусловлено образованием каркасных структур. Необходимо подчеркнуть, что размеры частиц и пористость таких алюмосиликатных систем определяются моляр-

ным соотношением оксидов в исследуемой системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , а также температурой и продолжительностью термической обработки исходных веществ или предшественников<sup>21</sup>.

Для синтеза нанодисперсных веществ используются различные подходы<sup>22–24</sup>. Наилучшей гомогенизации исходных веществ позволяют достигать так называемые растворные методы — золь—гель-синтез и глицин-нитратное горение. Благодаря выделению большого количества газообразных продуктов во время разложения органических растворителей, применяемых в этих методах, удается успешно получать оксидные материалы в мелкодисперсном состоянии.

Отличительная особенность соединений цезия — их термическая нестабильность, проявляющаяся в аномально низких температурах плавления, возгонки и разложения. Так, температура разложения оксида цезия согласно уравнению



составляет 573 К, а температура плавления смеси  $\text{Cs} + \text{Cs}_2\text{O}_2$  равна 763 К.<sup>25–27</sup> В связи с этим разработка синтетических подходов для получения систем, содержащих оксид цезия, представляет собой весьма актуальную задачу. Получение оксидной керамики на основе системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  осложняется также способностью оксида алюминия стабилизироваться в химически инертной модификации  $-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>28</sup> склонностью диоксида кремния к стеклообразованию при высоких температурах<sup>29–31</sup>, а также возможностью алюмосиликатов образовывать полиморфные модификации<sup>16,17</sup>.

Целью настоящего исследования явилось изучение особенностей фазообразования образцов трехкомпонентной системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , полученных в условиях гидротермальной обработки предшественников, в зависимости от соотношения оксидов, а также условий термической обработки шихты при изменении температуры и продолжительности прокаливания.

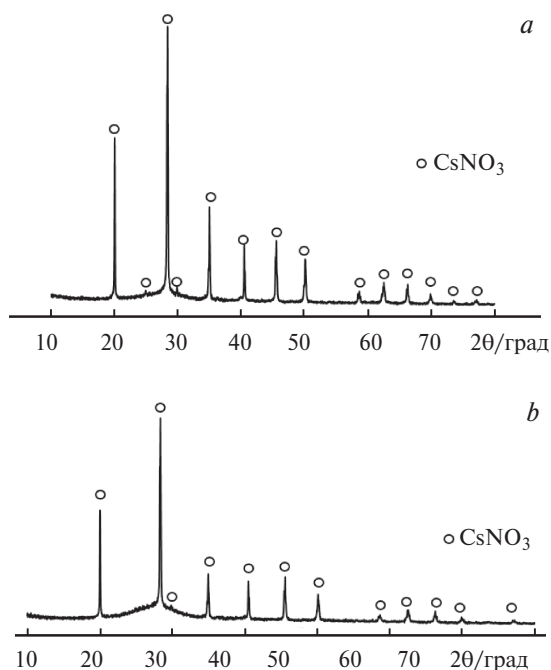
### Обсуждение полученных результатов

Стандартным твердофазным синтезом из предшественников, приготовленных в гидротермальных условиях (см. Экспериментальную часть), получены образцы на основе системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с различным соотношением оксидов. Содержание оксидов в изученных образцах **1–18** исследуемой системы, а также условия прокаливания исходной шихты при синтезе приведены в таблице 1. Полученные образцы **1–18** изучены методами РФА (дифрактометрия высокого разрешения), рентгенофлуоресцентной спектроскопии и синхронного термического анализа.

**Рентгенофазовый анализ.** Дифрактограммы образца **1** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  мол.%, полученного гидротермальным методом синтеза с последующим прокаливанием при температурах 773 и 873 К, приведены на рисунке 1. Видно, что дифрактограммы этого образца после прокаливания шихты при температурах 773 и 873 К содержат кристаллическую фазу  $\text{CsNO}_3$  (*P31*, ICDD PDF-2 Release 2020 RDB № 01-081-1138) и рентгеноаморфную фазу, количество которой увеличивается при по-

**Таблица 1.** Фазовый состав образцов системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в зависимости от температуры ( $T_s$ ) и продолжительности прокаливания ( $\tau_s$ ) предшественников, полученных в гидротермальных условиях

Соотношение оксидов $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (мол.%)	Образец	$T_s/\text{K}$	$\tau_s/\text{ч}$	Фазовый состав
33.0 : 33.0 : 33.0	<b>1</b>	773	48	$\text{CsNO}_3$
	<b>2</b>	873	48	$\text{CsNO}_3$ , рентгеноаморфная фаза
	<b>3</b>	973	48	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
	<b>4</b>	1073	200	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
	<b>5</b>	1073	400	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
	<b>6</b>	1073	622	$\text{CsAlSiO}_4$
30.0 : 50.0 : 20.0	<b>7</b>	773	48	$\text{CsNO}_3$
	<b>8</b>	873	48	$\text{CsNO}_3$ , рентгеноаморфная фаза
	<b>9</b>	973	48	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
	<b>10</b>	1073	200	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
	<b>11</b>	1073	400	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
	<b>12</b>	1073	622	Рентгеноаморфная фаза, $\text{CsAlSiO}_4$
30.0 : 20.0 : 50.0	<b>13</b>	773	48	$\text{CsNO}_3$
	<b>14</b>	873	48	$\text{CsNO}_3$ , рентгеноаморфная фаза
	<b>15</b>	973	48	$\text{CsAlO}_2$ ; $\text{CsAlSiO}_4$ ; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рентгеноаморфная фаза
	<b>16</b>	1073	200	$\text{CsAlO}_2$ ; $\text{CsAlSiO}_4$ ; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рентгеноаморфная фаза
	<b>17</b>	1073	400	$\text{CsAlO}_2$ ; $\text{CsAlSiO}_4$ ; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рентгеноаморфная фаза
	<b>18</b>	1073	622	$\text{CsAlO}_2$ ; $\text{CsAlSiO}_4$ ; $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , рентгеноаморфная фаза

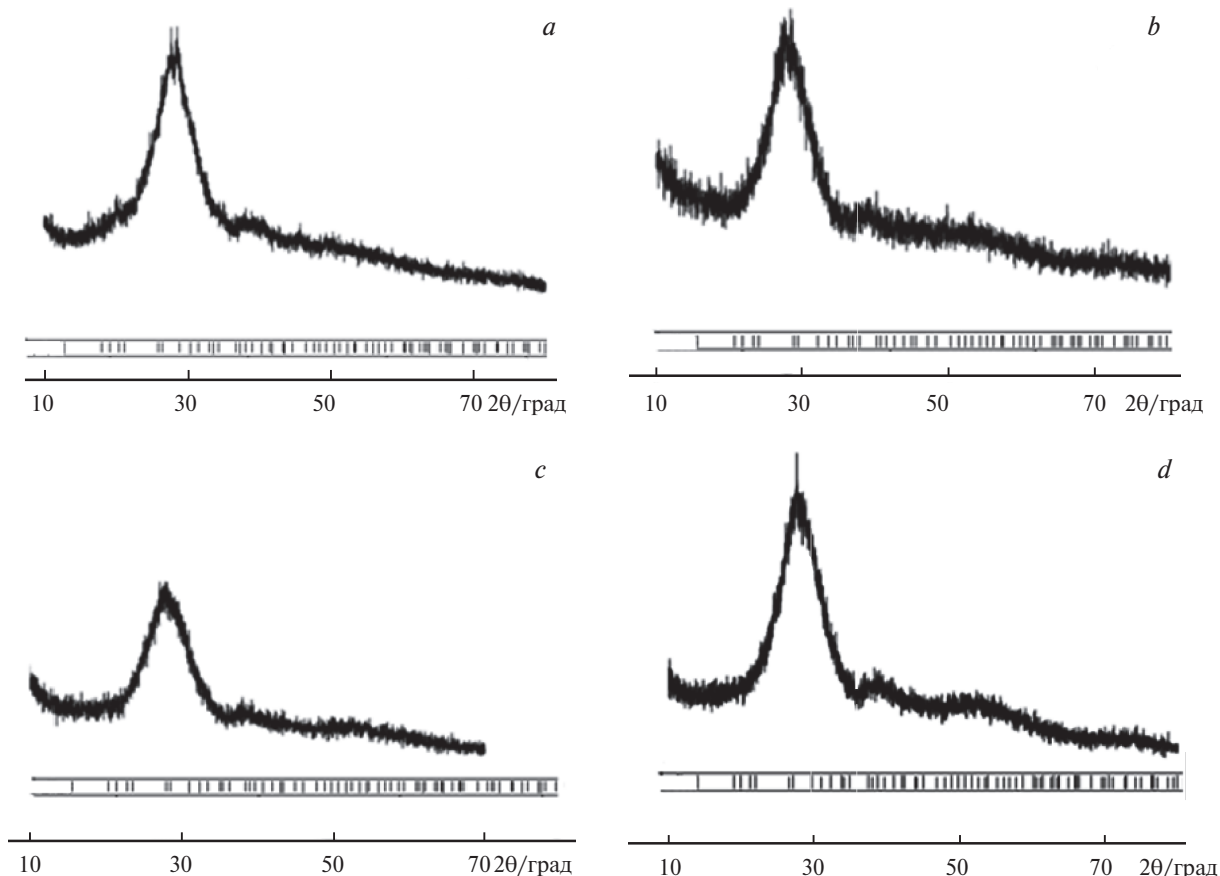


**Рис. 1.** Дифрактограммы образца **1** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  (мол.%), который получен твердофазным методом из предшественников, подготовленных в гидротермальных условиях с последующим прокаливанием шихты при температурах 773 (*a*) и 873 К (*b*).

вышении температуры прокаливания шихты до 873 К. Появление рентgenoаморфной фазы в образцах, прокаливавшихся при этих температурах, связано с разложением нитрата цезия до соответствующих оксидов.

Необходимо подчеркнуть, что дифрактограммы образцов **1–2**, **7–8**, **13–14** подобны друг другу и могут быть охарактеризованы наличием небольшого количества рентgenoаморфной фазы и кристаллического нитрата цезия. Это свидетельствует о том, что температуры обработки шихты менее 873 К являются слишком низкими для протекания твердофазных процессов в образцах системы  $\text{Cs}_2\text{O}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2$  даже при условии предварительной гидротермальной обработки исходных компонентов.

Штрих-дифрактограммы образцов **3–6** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  (мол.%), также полученных в гидротермальных условиях, но прокаленных при более высоких температурах (973 и 1073 К, см. табл. 1) представлены на рисунке 2. Повышение температуры прокаливания в этом случае приводит к появлению в исследуемых образцах **3–6** большого ко-

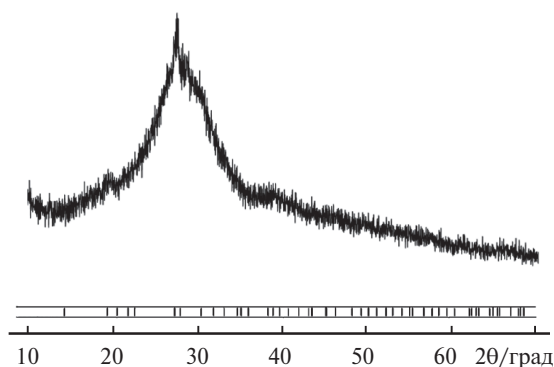


**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов **3–6** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  (мол.%), которые получены твердофазным методом из предшественников, подготовленных в гидротермальных условиях с последующим прокаливанием шихты при 973 К (*a*), а также при 1073 К в течение 200 (*b*), 400 (*c*) и 622 ч (*d*).

личества рентгеноаморфной фазы. Именно по этой причине образцы **3–6** были дополнительно исследованы методом дифрактометрии высокого разрешения для более корректной идентификации их фазового состава. Установлено, что область главных дифракционных максимумов в этом случае однозначно соответствует кристаллической структуре алюмосиликата цезия  $\text{CsAlSiO}_4$  ( $Pc2_1n$ , ICDDPDF-2/Release 2016 № 01-076-7979).

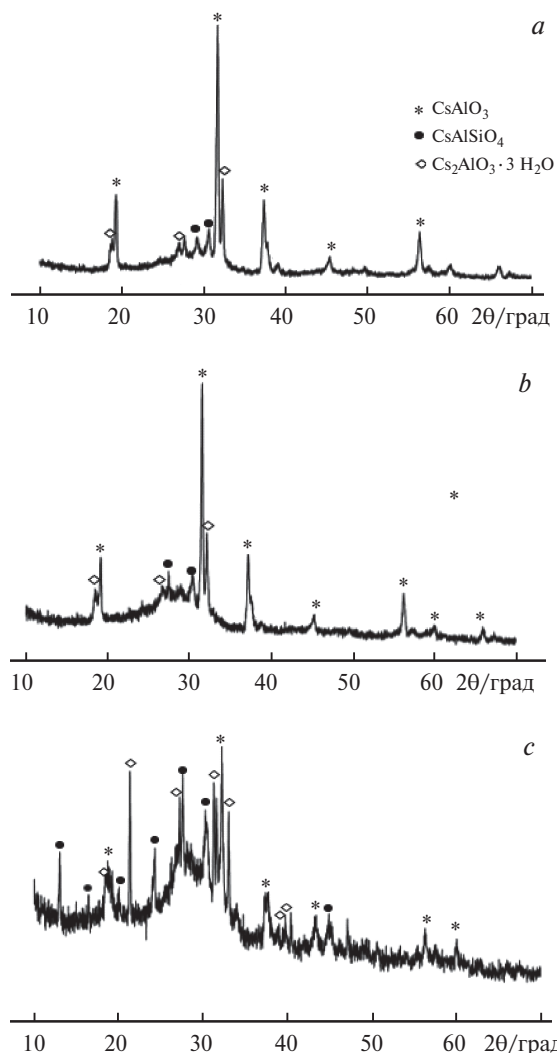
Дифрактограмма образца **12** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 50.0 : 20.0$  (мол.%), который получен после прокаливания шихты при температуре 973 К в течение 622 ч, приведена на рисунке 3. Отметим, что дифрактограммы образцов **7–12** данного состава ( $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 50.0 : 20.0$  (мол.%)), полученных при различных условиях прокаливания шихты (см. табл. 1), имеют одинаковый вид. Во всех образцах обнаружена рентгеноаморфная фаза. Методом дифрактометрии высокого разрешения установлено также, что исследуемые образцы **9–12** содержат около 75% рентгеноаморфной фазы, причем положения дифракционных максимумов на дифрактограммах указывают на наличие кристаллической фазы алюмосиликата цезия  $\text{CsAlSiO}_4$ .

Дифрактограммы образцов **15–18** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 20.0 : 50.0$  (мол.%), полученных прокаливанием шихты при температурах 973 и 1073 К (см. табл. 1), приведены на рисунке 4. В указанных образцах найдено незначительное количество рентгеноаморфной фазы, причем образцы **15–18** были окристаллизованы гораздо лучше по сравнению с образцами этой же системы с соотноше-



**Рис. 3.** Дифрактограмма образца **9** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 50.0 : 20.0$  (мол.%), который получен твердофазным методом из предшественников, подготовленных в гидротермальных условиях с последующим прокаливанием шихты при температуре 973 К в течение 622 ч.

нием  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 50.0 : 20.0$  и  $33.0 : 33.0 : 33.0$  (мол.%). При этом фазовый состав образцов с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 20.0 : 50.0$  (мол.%) варьируется в зависимости от условий прокаливания. Отметим, что дифрактограммы образцов **15** и **16** были идентичны и соответствовали кристаллической фазе кубического алюмината цезия  $\text{CsAlO}_2$  ( $Fd-3m$ , ICDDPDF-2/Release 2016 № 01-074-2291) с небольшим количеством кристаллической фазы  $\text{CsAlSiO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $P12/c1$ , ICDDPDF-2/Release 2016 № 01-071-3032). Наличие кристаллической фазы кристаллогидрата карбоната цезия, по-видимому, может быть связано с образованием  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при контакте с атмосферой воздуха. Кристаллическая фаза гидратиро-



**Рис. 4.** Дифрактограммы образцов **15–18** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 20.0 : 50.0$  (мол.%), которые получены твердофазным методом из предшественников, подготовленных в гидротермальных условиях с последующим прокаливанием шихты при 973 К (*a*), а также при 1073 К в течение 200 или 400 ч (*b*) и 622 ч (*c*).



**Таблица 2.** Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 

Обра- зец	Состав образцов (мол.%)					
	I <sup>a</sup>			II <sup>b</sup>		
	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
<b>6</b>	33	33	33	30.2±0.4	35.2±0.4	35.0±0.2
<b>12</b>	30	50	20	29.0±2.0	54.5±3.0	17.3±3.1
<b>18</b>	30	20	50	31.1±2.4	24.0±4.0	45.1±2.2

<sup>a</sup> Соотношение оксидов, которое планировалось получить после окончания синтеза и итогового прокаливания.

<sup>b</sup> Соотношение оксидов, определенное аналитически.

ванного карбоната цезия обнаружена только на дифрактограмме образца с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 20.0 : 50.0$  (мол.%).

**Рентгенофлуоресцентный анализ.** Элементный и количественный анализ полученных образцов керамики на основе системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  выполнен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, полученные результаты приведены в таблице 2.

При изучении всех образцов обнаружены только характеристические линии цезия, алюминия и кремния. Полуколичественный анализ проведен также при микроскопическом исследовании с помощью приставки к сканирующему электронному микроскопу для энергодисперсионного элементного анализа. Усреднение состава по 15 точкам сканирования каждого образца позволило заключить, что количественный состав исследуемых образцов после синтеза был в пределах погрешности близок к содержанию исходной шихты до синтеза.

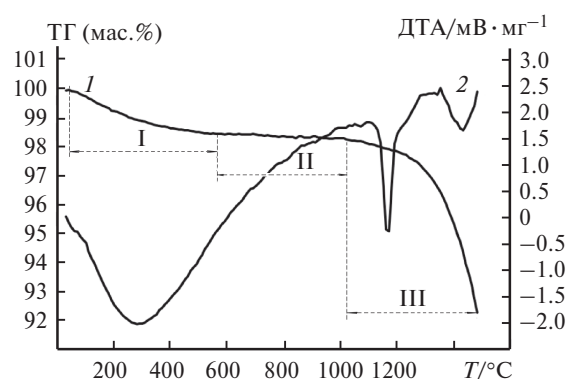
Как следует из результатов рентгенофлуоресцентного анализа образцов (см. табл. 2), найденные оптимальные температурные и временные параметры гидротермального синтеза позволяют успешно получать образцы на основе системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  заданного состава.

**Синхронный термический анализ.** Настоящее исследование дополнено информацией о температурах фазовых превращений и изменениях массы образцов **6**, **12** и **18** (см. табл. 1), которая установлена методом ДСК до температуры 1873 К. Отметим, что образцы **6**, **12** и **18** получены после прокаливании шихты при температуре 1073 К и при изотермической выдержке 622 ч.

Результаты термического анализа образца **6** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  (мол.%) приведены на рисунке 5. При нагревании образца **6** до температуры 853 К (см. рис. 5, участок I) наблюдается небольшая потеря массы (1.5%), что может быть связано с испарением ад-

сорбированных поверхностью молекул воды или углекислого газа. Целесообразно подчеркнуть, что все синтезированные образцы системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  находятся в мелкодисперсном состоянии и, следовательно, обладают высокой адсорбционной способностью. При дальнейшем нагревании образца до 1423 К потери массы не наблюдается (см. рис. 5, участок II). Найденные тепловые экзо-эффекты в температурном интервале 853–1473 К при отсутствии потери массы свидетельствуют о возможных фазовых переходах. Заметная потеря массы образца **6** отмечена лишь при температуре 1543 К (см. рис. 5, участок III). Столь значительная потеря массы, вероятно, связана с летучестью соединений цезия. Ранее<sup>31</sup> было установлено, что при температурах синтеза выше 1373 К атомы цезия не входят в кристаллическую решетку. В связи с этим фазообразование в системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при столь высоких температурах прокаливании образца не исследовали.

Результаты термического анализа образца **12** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 50.0 : 20.0$  (мол.%) приведены на рисунке 6. Установлено, что при нагревании до 913 К (см. рис. 6, участок I) наблюдается потеря массы образца, не превышающая 11%, что может быть связано с отрывом молекул воды, интеркалированных в кристаллическую структуру как минимум одного из компонентов исследуемой системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . В этом же температурном диапазоне найден тепловой экзо-эффект. Дальнейшая потеря массы образца отмечена выше температуры 1808 К (1535 °C). Следует подчеркнуть, что отмечался также тепловой эндо-эффект в интервале от 900 К до конечной температуры исследуемого диапазона (см. рис. 6, участок II), что может быть вызвано структурными изменениями в образце.



**Рис. 5.** Зависимость термогравиметрического сигнала массы (1) и дифференциально-термического сигнала (2) от температуры в экспериментальной ячейке для образца **6** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 33.0 : 33.0 : 33.0$  (мол.%).

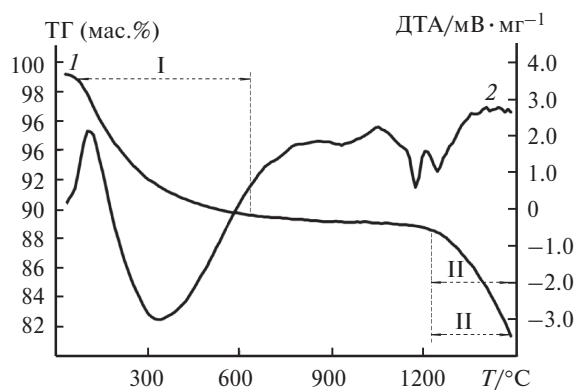


Рис. 6. Зависимость термогравиметрического сигнала массы (1) и дифференциально-термического сигнала (2) от температуры в экспериментальной ячейке для образца **12** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 50.0 : 20.0$  (мол. %).

Термический анализ образца **18** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 20.0 : 50.0$  (мол. %) (рис. 7) проиллюстрировал постепенную потерю массы в следующих диапазонах температур: от начальной до 1323 К и от 1593 К до окончания нагревания. Высказано предположение, что в указанных температурных интервалах основной причиной потерь массы, составившими в сумме 21%, является летучесть соединений цезия. Это допущение было совсем недавно экспериментально подтверждено результатами изучения испарения образцов системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  методом высокотемпературной масс-спектрометрии, согласно которым в указанном температурном интервале основным компонентом пара является атомарный цезий<sup>32</sup>. Наблюдаемые тепловые эффекты при испарении образца **18**, такие как *эндо*-эффекты в интервалах температур 113–473 и 933–1273 К, а также *экзо*-эффекты в интервалах 473–933 и 1273–1643 К, по-видимому, связаны с фазовыми переходами при нагревании образца.

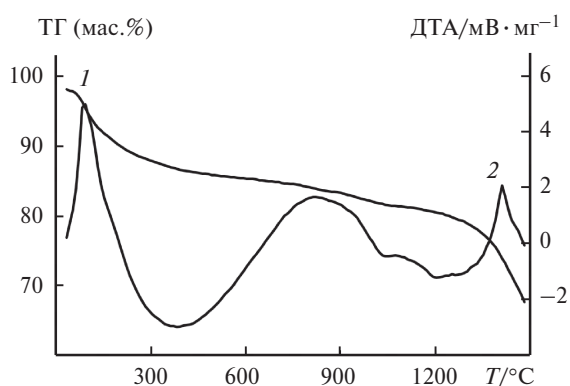


Рис. 7. Зависимость термогравиметрического сигнала массы (1) и дифференциально-термического сигнала (2) от температуры в экспериментальной ячейке для образца **18** с соотношением  $\text{Cs}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 30.0 : 20.0 : 50.0$  (мол. %).

Таким образом, анализ полученных результатов исследования термической стабильности исследуемых образцов показал, что образец **6** наиболее термически устойчив в изученном температурном интервале. В образцах **12** и **18** имели место ощутимые потери массы при нагревании до температуры 1073 и 1673 К соответственно. Явное преобладание одного из компонентов в составе — оксида алюминия для образца **8** и оксида кремния для образца **9** — делает смесь менее термически устойчивой в исследуемом температурном интервале. Поскольку наиболее летучим из оксидных компонентов является оксид цезия<sup>33</sup>, то можно заключить, что именно он частично уходит из структуры керамических образцов. Наличие тепловых эффектов, связанных с фазовыми перестройками структуры в изученных образцах при температурах  $>1173$  К, наблюдается для всех изученных образцов, что может быть вызвано фазовыми переходами оксидов кремния и алюминия из одной структурной модификации в другую<sup>34,35</sup>, а также с полиморфизмом алюмосиликатов<sup>16,17</sup>.

Итак, твердофазным методом синтеза из предшественников, полученных в гидротермальных условиях, синтезированы образцы трехкомпонентной системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с разным соотношением оксидов. Исследованы фазовый и количественный состав полученных образцов. Методом РФА установлено, что варьирование условий прокаливания по-разному сказывается на фазовом составе образцов с различным соотношением оксидов цезия, алюминия и кремния. Впервые определены особенности фазообразования в трехкомпонентной системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Показано, что во всех исследованных образцах системы стабилизируется кристаллическая фаза алюмосиликата цезия  $\text{CsAlSiO}_4$ . В образце, содержащем оксиды цезия, алюминия и кремния в соотношении 30.0 : 20.0 : 50.0, удалось достигнуть наилучшей степени окристаллизованности. Экспериментально показано, что в образце, содержащем эквимольные количества оксидов, по мере увеличения продолжительности и температуры прокаливания растет количество рентгеноаморфной фазы. Методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии установлено, что в выбранных условиях термической обработки удастся сохранить соотношение компонентов, заложенное при синтезе.

### Экспериментальная часть

Предшественники для синтеза образцов системы  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  получены гидротермальным мето-

дом. Навески карбоната цезия (>99.5%, Россия, ТУ 6-09-638-80), карбоната стронция (>99.99%, Россия, ТУ 6-09-4744-79), нонагидрата нитрата алюминия (>99.95%, Россия ТУ 6-09-3657-74) растворяли в минимальном количестве разбавленной (1 : 3) азотной кислоты («ос.ч.» 18-4, «Вектон», Россия). Полученный раствор переносили в тefлоновый реактор стального автоклава объемом 50 мл. В реакционный раствор добавляли аликвоту тетраэтоксисилана (ТЭОС) (>99.5%, «Вектон», Россия), дистиллированную воду и 10 мл этанола для лучшей гомогенизации компонентов в растворе. Составы исходных смесей для получения предшественников в гидротермальных условиях приведены в таблице 3.

Закрытый автоклав помещали в сушильный шкаф на 24 ч при температуре 423 К. После изотермической выдержки автоклав остужали до комнатной температуры и открывали. Полученный гель предшественника в открытом тefлоновом вкладыше сушили до порошкообразного состояния в сушильном шкафу сначала при температуре 363 К в течение 48 ч, а затем при 423 К в течение 48 ч. Порошок предшественника измельчали в агатовой ступке в течение 20 мин, спрессовывали в таблетки при помощи ручной металлической пресс-формы, после чего помещали в корундовый тигель, в котором прокачивали при нескольких температурах с промежуточным перетиранием в ступке. Температуры прокачивания шихты образцов и продолжительность изотермической выдержки при синтезе образцов приведены в таблице 1.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Bruker D2 Phaser» с медным катодом (Cu-K $\alpha_{1,2}$ -излучение). Съемку выполняли при напряжении 30 кВ с шагом сканирования 0.0202°. Порошкограммы изученных образцов идентифицировали с использованием базы PDF-2 2016.

Исследование методом дифрактометрии высокого разрешения выполняли на дифрактометре высокого разрешения «Rigaku Ultima IV» с медным анодом. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета программ PDXL.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии «EDX 800 HS» («Shimadzu») в вакууме в диапазоне характеристических линий излучений элементов от углерода до урана.

Для исследования методом дифференциального термического анализа и термогравиметрии (ДТА/ТГ) использовали прибор синхронного термического ана-

лиза «Netzsch STA 449 F3 Jupiter» (воздушная среда, температурный интервал 303—1773 К). Скорость нагревания исследуемых образцов при проведении экспериментов поддерживалась постоянной и равной 20 К · мин<sup>-1</sup>. Массы навесок при выполнении экспериментов для образцов **6**, **12** и **18** составляли 8.43, 8.05 и 8.32 мг соответственно.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Методы исследования состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Геомодель» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

## Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1383).

## Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

## Список литературы

1. R. Ahmed, M. Abd, H. Sakr, A. Moustafa, *Optic*, 2016, **127**, 9259; DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.07.002.
2. A. Nommeots-Nomm, S. Labbaf, A. Devlin, N. Todd, H. Geng, A. Solanki, H. Tang, P. Perdika, A. Pinna, F. Ejeian, O. Tsigkou, P. D. Lee, M. Esfahani, C. A. Mitchell, J. R. Jones, *Acta Biomaterialia*, 2017, **57**, 449; DOI: 10.1016/j.actbio.2017.04.030.
3. А. Р. Котельникова, Г. М. Ахмеджанова, Н. И. Сук, К. В. Мартынов, О. Т. Гавлинас, В. А. Суворова, *Геохимия*, 2019, **64**, 1047; DOI: 10.31857/S0016-752564101047-1063.
4. K. Sawada, M. Kida, K. Shimizu, Y. Enokida, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2022, **59**, 431; DOI: 10.1080/00223131.2021.1975585.

**Таблица 3.** Реагенты, использованные для получения образцов Cs<sub>2</sub>O—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>

Обра- зец	Cs <sub>2</sub> O : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> (мол.%)	m/г		V(ТЭОС) /мл
		Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	
<b>1—6</b>	33 : 33 : 33	4.3008	9.9000	2.6
<b>7—12</b>	30 : 50 : 20	3.9100	15.0000	1.6
<b>13—18</b>	30 : 20 : 50	3.9100	6.0000	3.9

5. J. A. M. van Hoek, F. J. J. van Loo, L. R. Wolff, R. Metselaar, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1989, **5**, 93; DOI: 10.1016/0955-2219(89)90015-0.
6. R. Odoj, K. Hilpert, *Z. Naturforsch. A*, 2014, **35**, 9; DOI: 10.1515/zna-1980-0103.
7. R. Dimitrijevic, V. Dondur, N. Petranovic, *J. Solid State Chem.*, 1991, **95**, 335; DOI: 10.1016/0022-4596(91)90114-W.
8. A. Nishikawa, D. Shiratori, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida, *Ceram. Int.*, 2024, **50**, 3772; DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.11.130.
9. M. A. Hogan, S. H. Risbud, *J. Mater. Res.*, 1991, **6**, No. 2, 17; DOI: 10.1557/JMR.1991.0217.
10. Y. Wu, M. Xu, Y. Wei, H. Mimura, *Chem. Lett.*, 2018, **47**, 179; DOI: 10.1246/cl.171002.
11. P. Bollin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**, 483; DOI: 10.1111/j.1151-2916.1972.tb11348.x
12. K. Choi, Y. Kang, I. Sohn, *Metall. Mater. Trans. B*, 2016, **47**, 1520; DOI: 10.1007/s11663-016-0604-2.
13. В. Л. Столярова, С. И. Лопатин, Г. А. Сычева, Е. Н. Плотников, *Физ. и хим. стекла*, 2005, **31**, 1087 [V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, G. A. Sycheva, E. N. Plotnikov, *Glass Phys. Chem.*, 2005, **31**, 789; DOI: 10.1007/s10720-005-0126-5].
14. S. Gemming, G. Seifert, C. Mühle, M. Jansen, A. Albu-Yaron, T. Arad, R. Tenne, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 1190; DOI: 10.1016/j.jssc.2004.09.022.
15. R. Odoj, K. Hilpert, *High Temp. — High Pressures*, 1980, **12**, 93.
16. S. A. Gallagher, G. J. McCarthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43**, 1773.
17. R. Dimitrijevic, V. Dondur, N. Petranovic, *J. Solid State Chem.*, 1991, **95**, 335.
18. J. Leivo, M. Lindén, C. Teixeira, *J. Mat. Res.*, 2006, **21**, 1279; DOI: 10.1557/jmr.2006.0152.
19. H. Tao, C. Chen, A. Bao, T. Ji, C. Wei, C. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 1682; DOI: 10.1039/d3cy01772a.
20. В. И. Михайлов, Т. П. Масленникова, П. В. Кривошапкин, *Тез. докл. IX Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 23–26 мая 2016 г.)*, Ин-т химии Коми НЦ УРО РАН, Сыктывкар, 2016, с. 151.
21. T. M. Ali Ghrear, S. Rigolet, T. Jean Daou, S. Mintova, T. C. Ling, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2019, **277**, 78; DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.10.014.
22. H. A Wriedt, *Bull. Al. Ph. Diag.*, 1985, **6**, 548.
23. А. С. Алой, А. С. Вишневецкий, Б. С. Кузнецов, А. В. Трофименко, И. С. Фадеев, *Атомная энергия*, 1991, **70**, No. 2, 85.
24. H. Näfe, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **336**, No. 1, 1; DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.061.
25. Л. Н. Горохов, А. В. Гусаров, А. Г. Ефимова, *Теплофизика высоких температур*, 1967, **5**, 584.
26. R. F. Porter, R. S. Schoonmake, *J. Phys. Chem.*, 1959, **31**, 830.
27. Ю. А. Борисов, Л. Н. Горохов, А. В. Гусаров, *Теплофизика высоких температур*, 1963, **1**, 487.
28. Н. О. Okamoto, *J. Phas. Equilib. Dif.*, 2007, **28**, 309.
29. А. В. Федорова, В. А. Столяров, М. Е. Павелина, П. Д. Колоницкий, С. О. Кириченко, А. В. Тимчук, В. Л. Столярова, *Журн. неорганической химии*, 2023, **68**, 975; DOI: 10.31857/S0044457X23600275 [A. V. Fedorova, V. A. Stolyarov, M. E. Pavelina, P. D. Kolonitskii, S. O. Kirichenko, A. V. Timchuk, V. L. Stolyarova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, **68**, 911; DOI: 10.1134/S0036023623600909].
30. A. Deptuła, M. Miłkowska, W. Łada, T. Olczak, D. Wawrzczak, T. Smolinski, F. Zaza, M. Brykala, A. Chmielewski, K. Goretta, *New J. Glass and Ceramic*, 2011, **1**, No. 3, 105; DOI: 10.4236/njgc.2011.13015.
31. T. Zheng, X. Xu, J. Pan, S. Xiao, J. Lu, *Mater. Sci. Appl.*, 2012, **3**, No. 2, 98; DOI: 10.4236/msa.2012.32015.
32. В. Л. Столярова, А. Л. Шилов, О. Н. Пестова, Т. В. Соколова, *Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных химических установок*, 2022, **3**, 37; DOI: 10.52069/2414-5726\_2022\_3\_29\_37.
33. В. Л. Столярова, А. Л. Шилов, Т. В. Соколова, М. Kurata, D. Costa, 2023, **92**, RCR5059 [V. L. Stolyarova, A. L. Shilov, T. V. Sokolova, M. Kurata, D. Costa, *Russ. Chem. Rev.*, 2023, **92**, RCR5059; DOI: 10.57634/RCR5059].
34. В. Л. Столярова, А. Л. Шилов, С. И. Лопатин, А. В. Федорова, В. А. Ворожцов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2024, **73**, 3204 [V. L. Stolyarova, A. L. Shilov, S. I. Lopatin, A. V. Fedorova, V. A. Vorozhtcov, *Russ. Chem. Bull.*, 2024, **73**, 3204].
35. В. А. Брон, *Докл. АН СССР*, 1951, **80**, 661.

Поступила в редакцию 27 июня 2024;  
после доработки — 27 сентября 2024;  
принята к публикации 2 октября 2024