

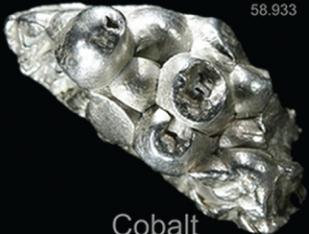
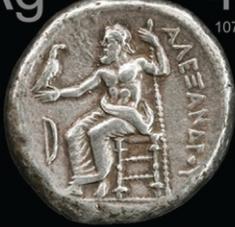
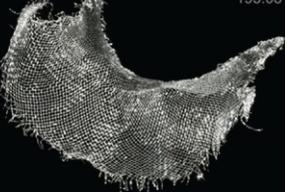
Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том Vol. 24, № No. 3
2022

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 24, № 3, 2022

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

Миссия журнала – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термохимия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

Журнал принимает к публикации: обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-78771 от 20.07.2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в: РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract, EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя: 394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (452) 2208445

<https://journals.vsu.ru/kcmf>

E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 10.10.2022

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 13,9

Тираж 50 экз. Заказ 460

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка на «Конденсированные среды и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный университет, 2022

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Семенов Виктор Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

Эвелина Павловна Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Полина Волович, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Николай Николаевич Афонин, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

Вера Ивановна Васильева, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Александр Викторович Введенский, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Владимирович Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

Владимир Ефимович Гутерман, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Борис Михайлович Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Павлович Зломанов, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Валентин Михайлович Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

Александр Дмитриевич Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

Олег Александрович Козадеров, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Игоревич Маршаков, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

Ирина Яковлевна Миттова, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Виктор Васильевич Никоненко, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

Олег Владимирович Овчинников, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Сергей Николаевич Салтыков, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

Владимир Федорович Селеменев, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Андреевич Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Евгений Анатольевич Тутов, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Павел Павлович Федоров, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

Виталий Александрович Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

Владимир Алексеевич Шапошник, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

Андрей Борисович Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

Бабанлы Магомед Баба, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

Тициато Беллеце, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

Рахул Марути Мане, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхапур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

Владимир Васильевич Паньков, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

Фриц Шольц, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

Матиас Виккледер, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

Владимир Сиваков, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Вера Алексеевна Логачева, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Иванов В. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т.
Селективные ионообменные сорбенты
в решении проблемы извлечения цезия
из щелочных радиоактивных растворов.
Обзор

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

*Девицкий О. В., Захаров А. А., Лунин Л. С.,
Сысоев И. А., Пащенко А. С., Вакалов Д. С.,
Чапура О. М.*
Влияние условий магнетронного распыления
на структуру и морфологию поверхности
тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$
на подложке GaAs (100)

*Ки Ань Чан, Ньат Линь Чан, Данг Хоа Нгуен Ань,
Куинь Нху Ле Тхи, Тхе Луан Нгуен, Хуу Тхинь Фам
Нгуен, Ань Тьен Нгуен, Куок Тьет Нгуен, Тьен
Хоа Ле*
Синтез магнитных адсорбентов хромза-
менных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$
для удаления фосфатов

*Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р.,
Мушинский С. С.*
Влияние влажности бензойной кислоты
на электропроводность ее расплавов

Козлов Г. В., Долбин И. В.
Влияние структуры углеродных нанотрубок
в полимерной матрице на межфазные
эффекты в нанокompозитах

*Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б.,
Усачев С. М.*
Структурно-феноменологический анализ
взаимосвязи показателей микроструктуры
и свойств затвердевших цементных систем

*Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З.,
Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б.*
Фазовые равновесия
в системе $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ 335

287 *Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В.,
Шевченко Е. А.*
Синтез химически чистых порошков β -фазы
оксида галлия (III) 345

*Середин П. В., Голощапов Д. Л.,
Асаад А. Х. Альзубайди, Каишаров В. М.,
Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Вонгсвиут Дж.*
Разработка биомиметических композитных
стоматологических материалов на основе
нанокристаллического гидроксиапатита
и светоотверждаемого адгезива 356

300 *Стекленева Л. С., Брянская А. А., Панкова М. А.,
Попов С. В., Коротков Л. Н.*
Влияние размеров пор на фазовые переходы
в наночастицах тетрагидрохлоридов рублидия
в пористых стеклянных матрицах 362

306 *Сызранцев В. В.*
Анализ вариации свойств поверхности
наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных
разными методами 369

315 *Томина Е. В., Ходосова Н. А., Синельников А. А.,
Жабин А. В., Куркин Н. А., Новикова Л. А.*
Влияние метода формирования композита
наноразмерный CoFe_2O_4 /нонтронит на его
структуру и свойства 379

321 *Низамутдинов А. С., Букарев С. А., Гуцин С. В.,
Шавельев А. А., Марисов М. А., Шакиров А. А.,
Киямов А. Г., Астраханцева А. В., Ляпин А. А.*
Ап-конверсионная люминесценция
в смешанных кристаллах $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$,
легированных ионами Er^{3+} , при возбуждении
на длине волны 1532 нм 387

326 *Аннотации на английском языке 397*



Обзор

Обзорная статья

УДК 541.183.12

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

Селективные ионообменные сорбенты в решении проблемы извлечения цезия из щелочных радиоактивных растворов. Обзор

В. А. Иванов✉, С. И. Каргов, О. Т. Гавлина

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, строение 3, ГСП-1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

В данном обзоре рассмотрены работы в области поиска и создания сорбентов для извлечения радиоактивного изотопа цезий-137 из высокоминерализованных сильно щелочных растворов, представляющих собой отходы атомных предприятий. Этот изотоп с периодом полураспада 30.2 лет вносит один из наиболее существенных вкладов в их радиоактивность. Показано, что ключевая роль в извлечении цезия из таких растворов отводится сорбентам фенольного типа, которые обладают способностью обменивать ионы на фенольных группах в щелочных растворах, при этом проявляют высокую селективность к цезию на фоне больших избытков ионов натрия и калия, позволяют в режиме фильтрации обрабатывать большие потоки раствора, а также количественно и быстро элюировать сконцентрированный цезий небольшим объемом кислоты. Проведено сравнение селективности сорбентов, получаемых конденсацией фенола и двухатомных фенолов с формальдегидом, а также современных материалов, получаемых конденсацией каликсаренов и резорцинаренов с альдегидами. Показано, что последние не проявляют преимуществ в селективности и обладают более низкой химической устойчивостью. Поэтому ключевая роль в решении проблемы извлечения изотопа цезий-137 из растворов щелочного типа отведена материалам на основе резорцинола. Проанализировано современное состояние проблемы. Объяснена природа повышенной селективности сорбентов фенольного типа к ионам цезия, а также то, что особая «организованность» функциональных группировок каликсареновых и резорцинареновых смол не приводит к увеличению селективности по сравнению с обычными материалами на основе фенола и резорцинола.

Ключевые слова: изотоп цезий-137, высокоминерализованные щелочные растворы, ионный обмен, сорбция, селективность, резорцинформальдегидная смола, каликсарен, резорцинарен

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках проекта «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (госбюджет, раздел 0110 (для тем по госзаданию), номер ЦИТИС 121031300090-2).

Для цитирования: Иванов В. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т. Селективные ионообменные сорбенты в решении проблемы извлечения цезия из щелочных радиоактивных растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 287–299. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

For citation: Ivanov V. A., Kargov S. I., Gavlina O. T. Selective ion-exchange sorbents for caesium extraction from alkaline radioactive solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 287–299. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

✉ Иванов Владимир Александрович, e-mail: minilana1954@mail.ru

© Иванов В. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т., 2022



1. Введение

Авторы настоящего обзора имеют ряд публикаций, касающихся свойств и применения сорбентов и ионообменников на основе фенолформальдегидных смол (ФФС). Когда одна из этих работ [1] проходила этап рецензирования в международном журнале, то в одном из отзывов было высказано категоричное сомнение в значимости и практическом интересе исследования ионного обмена на фенольных группах. При этом рецензент добавил, что такого рода материалы являются давно ушедшим «прошлым» в области ионного обмена.

Сомнение и недоумение рецензента понятны. Ведь вся эпоха исследования, производства и широкого применения синтетических органических ионообменных смол началась еще в 1935 году с продуктов конденсации фенолов с формальдегидом [2]. ФФС являлась полимерной матрицей, на которую прививали ионообменные группы, такие как сульфокислотные, карбоксильные, фосфорные и аминные [3–8]. Наибольшее распространение получили сульфокислотные катиониты, так как они в больших масштабах использовались в процессах умягчения и деминерализации природных вод и других растворов. К середине 50-х годов такие ионообменные смолы выпускали по крайней мере в 15 странах (в том числе в СССР [3, с. 204]). Но уже к середине 1940-х годов они стали быстро вытесняться более химически и механически устойчивыми смолами на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Тем не менее, после нашего ответа на замечание рецензент работы [1] с удивлением признал, что и в конце 1990-х годов сорбенты фенолформальдегидного типа являлись «настоящим» – они выпускались, исследовались и применялись. С тех пор минуло еще два десятка лет. Но и в настоящее время работы в этой области по-прежнему имеют еженедельный читательский интерес и цитируются. Так что же, достаточно давно установленные данные по их свойствам перекликаются с некоторыми, ставшими приоритетными лишь в последние годы направлениями?

В данном обзоре авторы отмечают наиболее существенные свойства фенольных сорбентов, решаемые с их помощью проблемы и причины наиболее важного их свойства – селективности к иону цезия.

2. Некоторые сведения о свойствах адсорбентов и ионитов фенолформальдегидного типа и решаемых с их помощью проблемах

Не затрагивая упомянутую выше группу ионообменных смол на основе ФФС с привитыми кислотными и основными группами, сведения о которых описаны в большом количестве монографий, остановимся на сорбентах, в которых важны свойства самой фенолформальдегидной матрицы и ее ионообменные свойства.

В 1970-х годах американская компания Diamond Shamrock Chemical Co. [9] производила сорбент Duolite S-761 с зернами неправильной формы в виде осколков, образующихся в результате размола ФФС. Его предлагали для удаления красящих и других органических веществ из растворов пищевой промышленности. Компания Rohm & Haas предлагает аналогичный продукт под маркой Amberlite XAD 761 (известна и предыдущая маркировка Duolite XAD 761) [10]. В структуру этих сорбентов, синтезируемых конденсацией фенола и формальдегида, не прививались никакие другие ионообменные группы, помимо фенольных групп. Однако, как показал анализ в работе [11], помимо фенольных групп в них содержится достаточно большое количество метилольных групп.

Кроме того, в качестве адсорбентов органических веществ из жидких сред под марками Duolite A-568, A-561 и A-7 выпускались аналогичные ФФС с привитыми вторичными и третичными аминогруппами. Известны примеры их использования в процессах обесцвечивания растворов глюкозы и глютамата натрия, очистки лимонной кислоты при ее выделении из продуктов ферментативной переработки сахара.

Использование сорбентов на основе ФФС для этих целей объяснялось рядом их специфических свойств [10]:

- более высокими адсорбционными свойствами по отношению к веществам с большими молекулами, что связывают с тем, что данная матрица по сравнению с полистирольной является более гидрофильной и обладает определенной пористой структурой;

- более высокой плотностью (1.11 г/см^3) по сравнению с полистирольными матрицами (1.04 г/см^3), что делает адсорбционный слой более устойчивым, а также дает и другие преимущества в плане их практического использования;

· лучшей пропускной способностью жидкости через слой адсорбентов и ионитов на основе фенолформальдегидных матриц с зернами неправильной формы (получаемых дроблением блоков поликонденсационной смолы) по сравнению со слоем сферических зерен полистирольных ионитов.

В СССР в середине 1980-х годов в Нижнетагильском филиале НПО «Пластмассы» была разработана технология синтеза и выпущены партии макропористых ФФС с гранулами сферической формы [12]. Помимо использования в качестве молекулярных сорбентов органических веществ, их предполагали использовать также в качестве полупродуктов для дальнейшего превращения в активированный макропористый уголь с гранулами сферической формы. Однако в современном перечне продукции производственной компании, которая в настоящее время носит название Уралхимпласт, такие продукты отсутствуют.

Главной особенностью сорбентов на основе ФФС является свойство высокой ионообменной селективности к ионам цезия и рубидия. Это свойство давно было выявлено и исследовано у сульфокислотных катионообменников на основе ФФС в нейтральных и щелочных растворах [13–16]. В СССР в 1960-х годах в рамках государственной программы были созданы процессы выделения соединений цезия и рубидия высокой чистоты из смесей щелочных металлов на сульфифенольном катионите [17–20].

Высокой ионообменной селективностью к ионам цезия и рубидия в щелочных растворах обладают и ФФС, не содержащие других типов ионогенных групп, кроме фенольных [2–23]. При взаимодействии с раствором щелочи водород фенольных групп оказывается замещенным на катионы щелочных металлов и возможен взаимный обмен катионов металлов. С использованием макропористой ФФС с гранулами сферической формы, выпущенной в Нижнетагильском филиале НПО «Пластмассы», была продемонстрирована возможность выделения ионов Cs^+ и Rb^+ из смесей щелочных металлов [1, 24]. В 1980-х годах в рамках государственной программы, направленной на создание технологии комплексной переработки морской воды с извлечением ценных минеральных веществ, с использованием макропористых ФФС был разработан способ извлечения рубидия из концентратов переработки морской воды, содержащих большой избыток иона калия [1, 24–26]. В связи с глобальными переменами на территории быв-

шего СССР на стыке 1980-х – 1990-х годов работы по последней программе были прекращены. Однако разработанные в то время технологии без сомнения будут востребованы в будущем, когда неизбежно остро встанут вопросы использования минеральных ресурсов океана.

3. Селективное извлечение ^{137}Cs из щелочных отходов атомных предприятий

Наиболее значимой проблемой, которой объясняется современное внимание к сорбентам фенольного типа, является извлечение радиоактивного цезия в процессе переработки отходов атомных предприятий во многих странах, главным образом из растворов, которые характеризуются высоким содержанием (до 300–350 г/л) и сильнощелочной средой. Например, в США существуют пять мест крупного хранения радиоактивных отходов [27], в частности, в штатах Южная Каролина (Savannah River Site) и Вашингтон (Hanford Site), где производился оружейный плутоний. Масштаб этой задачи был обозначен в публикации [28] словами: «В предыдущее десятилетие правительство потратило около 60 миллиардов долларов на мероприятия по устранению загрязнений, результатом которых, однако, в большинстве случаев была их изоляция. Предположительно, по крайней мере, еще 200 миллиардов долларов и 70 лет потребуются на мероприятия по устранению последствий для окружающей среды в более чем 100 районах в США, которые были вовлечены в национальную программу по созданию ядерного оружия». В 1982 году Конгресс США принял закон о политике в области радиоактивных отходов. По нему был дан старт крупнейшему проекту по созданию технологии переработки накопленных радиоактивных отходов в безопасные для длительного хранения формы, установлен график строительства подземного хранилища для постоянного хранения высокоактивных отходов [29, с. 537]. С конца 1980-х годов интенсивно ведутся работы по проекту создания технологии и строительства технологических мощностей по переработке отходов, хранящихся в штате Вашингтон [30]. Конечной целью всей технологической линии является компактизация радиоактивных элементов с целью уменьшения объемов, последующее их остекловывание боросиликатным стеклом и размещение в контейнерах из нержавеющей стали вначале на временных хранилищах самого предприятия, а затем в храни-

лице постоянного содержания. Уже к 2005 году были проработаны основные этапы такой технологии [30] и даже начато строительство [31]. Однако по вопросу концентрирования ^{137}Cs неясности и опасения оставались даже после начала строительства. И даже в 2020 году строительство технологических мощностей, включая производственную часть удаления цезия, оставалось в далекой от завершения стадии [32]. При этом счетная палата США отметила непрерывное увеличение стоимости проекта.

Изотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , являющиеся β -излучателями с периодами полураспада 30.2 лет и 28.8 лет, вносят основной вклад в радиоактивность отходов, и на их долю также приходится 95 % тепловыделения при хранении отходов. При переработке радиоактивных отходов в виде жидких растворов их выделение должно производиться в самом начале всей технологической линии, и это оказывается наиболее сложной задачей. Неслучайно выделение ^{137}Cs называют «бутылочным горлышком» всей технологии. Помимо огромных объемов растворов, из которых требуется концентрировать ^{137}Cs , сложность заключается в очень высоких концентрациях щелочи и натрия, достигающих соответственно ~1.7 М и 5.0 М (табл. 1). Отмечается также, что составы растворов в отдельных емкостях хранения могут различаться.

Таблица 1. Основные компоненты раствора перед извлечением радиоактивного цезия в хранилище в Хенфорде, штат Вашингтон [33]

Ион	Концентрация, моль/л	Ион	Концентрация, моль/л
Na^+	4.99	OH^-	1.68
K^+	0.12	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	1.72
Cs^+	$5.0 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	1.67
Rb^+	$5.0 \cdot 10^{-5}$	NO_2^-	0.43
		CO_3^{2-}	0.23
		SO_4^{2-}	0.15
		F^-	0.09

Было рассмотрено большое количество альтернативных материалов для извлечения цезия, включая самые «продвинутые» (экстрагенты на основе фенолов, краун-эфиры, каликсарены, неорганические сорбенты и ионообменники и др.). Тем не менее, ключевая роль в извлечении цезия была отведена сорбентам фенольного типа, которые проявляют высокую ионообменную селективность к цезию на фоне больших избытков ионов натрия и калия, позволяют в режи-

ме фильтрации обрабатывать большие потоки раствора, а также количественно и быстро элюировать сконцентрированный цезий небольшим объемом кислоты [34–36].

Рассматривалась возможность использования ионообменника Duolite CS-100, представляющего собой продукт конденсации резорциновой кислоты с формальдегидом (помимо двух гидроксильных групп в качестве заместителей бензольное кольцо содержит также карбоксильную группу), для которого с 1960-х годов была известна возможность сорбции ^{137}Cs из низкоактивных растворов [37]. Но основное внимание было сосредоточено на оказавшемся более селективным и емким резорцинолформальдегидном сорбенте (РФС), синтезируемом аналогично ФФС. (Заметим, что получение РФС было отмечено еще в работе [2] 1935 г.) Была создана технология получения сорбентов с зернами неправильной формы, освоенная американской компанией Boulder Scientific Co [38–41].

К сожалению, РФС, как и все сорбенты фенольного типа, обладает низкой химической устойчивостью в щелочных средах в присутствии растворенного в растворах кислорода и позволяет проводить относительно небольшое число циклов сорбция – десорбция [40]. (Вопросу химической устойчивости фенольных сорбентов посвящена наша публикация [42], в которой показано, что в щелочных средах происходит окисление метилольных групп с образованием карбоксильных групп и постепенным разрушением зерен.) Поэтому далее в рамках данного американского проекта были предприняты попытки преодоления этого недостатка. Норвежской компанией Sinvent A/S был разработан способ внедрения РФС в гранулы сферической формы полистирольного типа [43]. Этот способ основан на разработанной ранее одним из авторов технологии получения слабосшитых монодисперсных сферических гранул сополимера стирола и дивинилбензола (0.1 вес. %), гидрофилизированных введением сульфогрупп или четвертичных аммониевых оснований. Для получения сорбента к некоторому количеству высушенных монодисперсных полистирольных гранул добавляют воду и реагенты для синтеза РФС. После очень значительного набухания гранул с внедрением реагентов внутрь проводится реакция поликонденсации. Однако данные о том, гранулы какого именно типа были использованы при получении сорбента для дальнейшего тестирования в процессе извлечения радиоактивного цезия, не раскрывают.

В связи с обсуждаемой проблемой не обошли вниманием и возможность получения сорбентов с фенольными группами путем конденсации каликсаренов и резорцинаренов с формальдегидом или другим альдегидом. Каликсарены и резорцинарены, известные еще с 1940-х годов [44–46], представляют собой продукты циклической олигомеризации фенолов с формальдегидом, молекулы которых могут быть образованы различными числами фенольных или резорциновых ядер, например, как показано на рис. 1.

Интерес к соединениям этого типа резко возрос в 1970-х – 1980-х годах. Это было вызвано общим «волнением» в новой области «супрамолекулярной химии». Ожидалось, что они, также как и другие «высокоорганизованные» соединения (краун-эфиры, кавитанды, сферанды) позволят достигать значительно более высоких селективностей при комплексообразовании с ионами металлов и выведут технологии

разделения веществ на значительно более высокий уровень. Учитывалось, что каликсарен принимает специфическую конформацию, так что ароматические кольца и алкильные заместители, например трет-бутильные, как показано на рис. 2, образуют центральный кольцевой обод и верхний обод, а гидроксильные заместители располагаются в нижнем положении макроцикла. Такую структуру иногда называют «баскетбольной корзиной», с характерными параметрами которой связывали и связывают ожидание высокой ионной селективности.

В начале 1980-х годов в работах [47, 48] было обнаружено, что при диффузионном переносе гидроксидов щелочных металлов через жидкую мембрану, содержащую различные каликсарены (эксперимент схематично показан на рис. 3.), наблюдается высокая селективность к ионам Rb⁺ и Cs⁺ по отношению к другим ионам щелочных металлов. В этих экспериментах между раствором

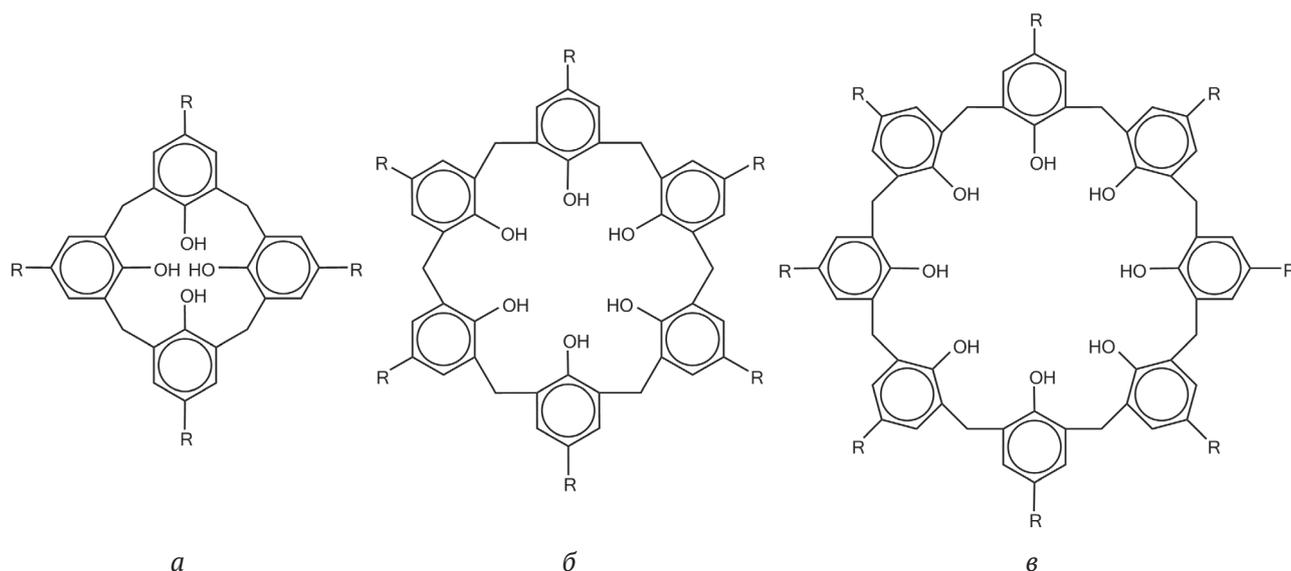


Рис. 1. Структура каликс[4]арена (а), каликс[6]арена (б) и каликс[8]арена (в) (R – алкильные заместители)

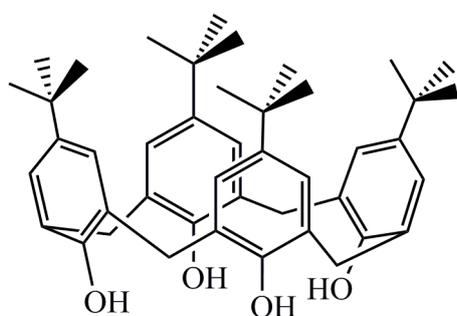


Рис. 2. Конформация «баскетбольной корзины» трет-бутилкаликс[4]арена

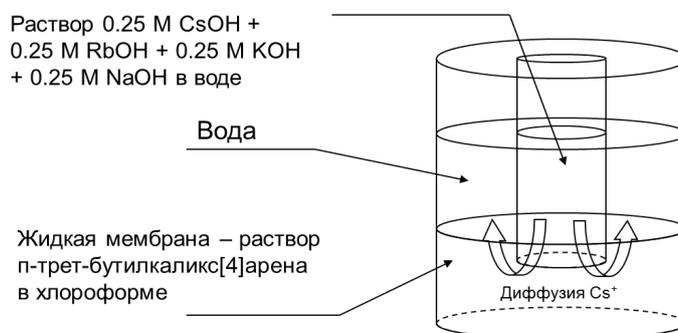


Рис. 3. Схема эксперимента с диффузионным переносом в ячейке с жидкой мембраной

гидроксидов щелочных металлов и чистой водой помещали раствор каликсарена в органическом растворителе. Постепенно происходил диффузионный перенос гидроксидов щелочных металлов в воду. При этом поток гидроксида цезия в 20 раз превышал поток рубидия и в 50 раз – поток натрия. Наибольшая селективность наблюдалась в случае п-трет-бутил- и п-трет-пентил-каликс[4]аренов.

Однако использование непосредственно каликсаренов в подобных экспериментах или в обычной экстракционной технике осложнено массой недостатков, таких как необходимость использования гидрофобных растворителей, образование эмульсий и потери растворителя при работе с водными растворами, и, самое главное, очень малая скорость диффузии экстрагируемых ионов из одной фазы в другую и т. д. Не удивительно, что далее в компании IBC Advanced Technologies, Inc., основанной авторами работ [47, 48] и специализирующейся на получении и продвижении макроциклических реагентов

и технологий с их использованием, был создан способ получения сорбентов с каликсареновыми группами [49]. Согласно этим патентам, проводят конденсацию каликс[6]арена, или каликс[8]арена, или пропилрезорцин[4]арена с фенолом или резорцинолом и формальдегидом в присутствии NaOH. Далее получаемая смола подвергается дроблению на осколки. Из имеющейся в открытой литературе информации нельзя сказать однозначно, какой из нескольких полученных таким образом материалов под товарной маркой SuperLig 644 был выбран в дальнейшем при тестировании в проекте создания технологии извлечения ¹³⁷Cs из радиоактивных отходов в Хэнфорде (штат Вашингтон, США) [33, 50–54].

Схема сорбционного извлечения цезия включает: 1) фильтрацию обрабатываемого щелочного раствора через колонну, заполненную одним из упомянутых ионообменных материалов, до порогового проскока цезия в фильтрате и 2) последующее элюирование цезия из ионообменника 0.5 М азотной кислотой. На рис. 4 для при-

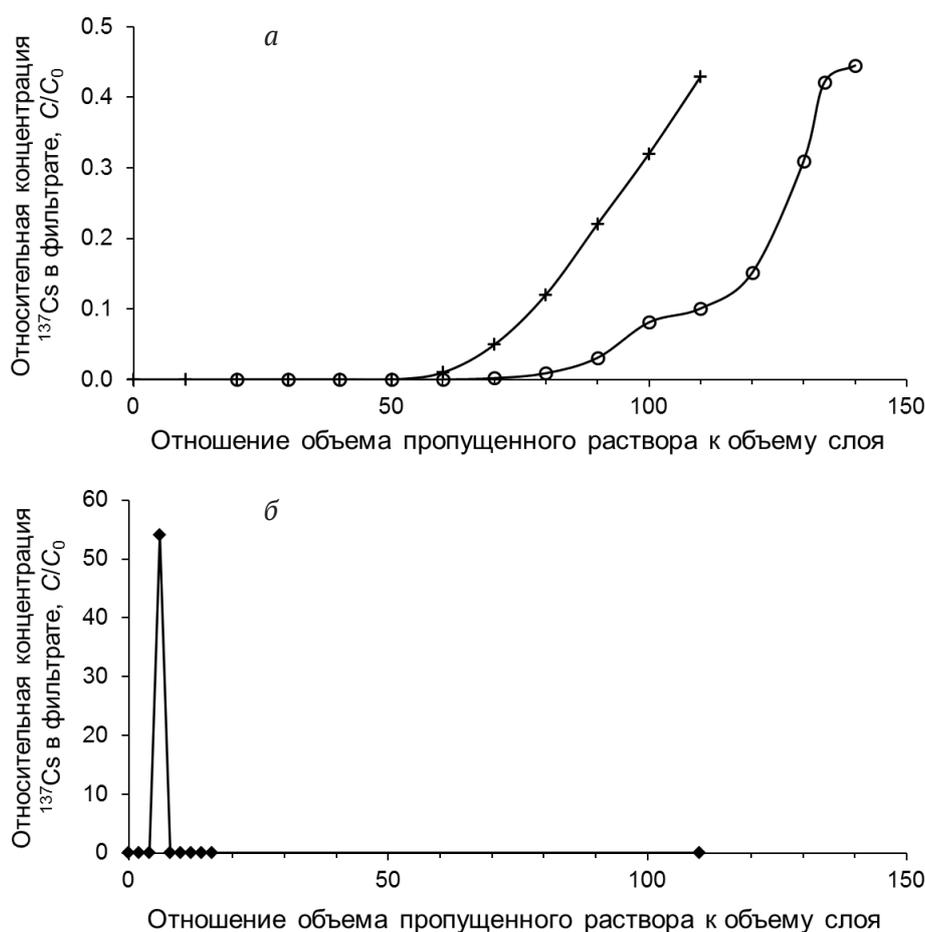


Рис. 4. Выходные кривые сорбции радиоактивного цезия на ионообменнике SuperLig 644 (а) и элюирования азотной кислотой (б) [27]

мера приведены выходные кривые сорбции радиоактивного цезия на ионообменнике SuperLig 644 и элюирования азотной кислотой из работы [27]. Две выходные кривые на верхнем рисунке соответствуют двум несколько различающимся составам исходного раствора, в частности, содержание натрия в одном случае составляло 5.0 М и 5.7 М в другом.

При экспериментальных исследованиях SuperLig 644 не показал значительного преимущества по объему обрабатываемого раствора (а значит и по селективности) и по качеству элюирования кислотой (удается достичь приблизительно 100-кратного концентрирования радиоактивного цезия) по сравнению с РФС. При этом оказалось, что наименьшей химической устойчивостью обладает сорбент SuperLig 644, который способен выдерживать всего 5–6 циклов сорбция–десорбция, после чего требуется замена и утилизация использованного материала (требуется обращение как с радиоактивным материалом). Также SuperLig 644 оказался и наиболее чувствительным к температуре – при температуре 45 °С емкость по отношению к ^{137}Cs практически полностью терялась, в то время как обычный РФС сохранял сорбционную способность [51]. Немаловажным при выборе материалов является и то, что ионообменник SuperLig 644 является и наиболее дорогим. Поэтому при выборе между этими материалами главным оказался вопрос большей химической устойчивости РФС.

В России радиоактивный цезий в отходах атомных предприятий содержится в основном в азотнокислотных растворах, для его извлечения разработаны и длительное время успешно используются высокоселективные ферроцианидные сорбенты и соответствующие технологии [55]. Но существует и проблема извлечения цезия из высокосолевых щелочных котловых остатков выпарных аппаратов атомных электростанций, содержание солей в которых достигает 300–350 г/л и величина pH > 13 [56]. Ферроцианидные сорбенты, как и большинство неорганических сорбентов, неустойчивы в таких щелочных растворах. Поэтому для извлечения ^{137}Cs компанией «Аксион-РДМ» (г. Пермь) разработана технология и выпущены опытные партии сорбентов AXIONIT RCs-пк с гранулами, полученными дроблением РФС, и AXIONIT RCs-гран на основе РФС, импрегнированных в сферические сульфирован-

ные полистирольные гранулы [56, 57]. Испытания сорбентов с использованием растворов, имитирующих высокосолевые щелочные котловые остатки выпарных аппаратов атомных электростанций, показали высокую селективность извлечения цезия, а также хорошую химическую и гидромеханическую устойчивость в щелочных средах.

В России были также разработаны способы получения резорцинареновых сорбентов. В частности, С-фенилкаликс[4]резорцинарен (рис. 5) получают конденсацией резорцина с бензальдегидом, а из него получают полимер в виде сферических гранул каталитической резольной поликонденсацией с формальдегидом, взятых в соотношении 1 : 3 [58].

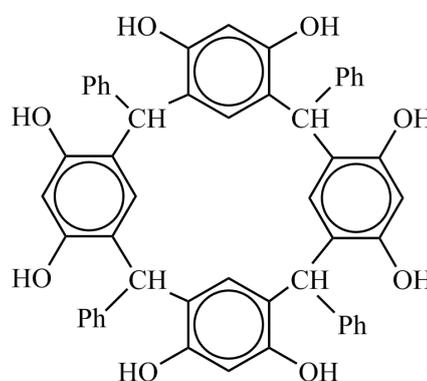


Рис. 5. Строение С-фенилкаликс[4]резорцинарена

В нашей работе [59] была изучена селективность ионного обмена $\text{Cs}^+ - \text{Rb}^+$ (1 : 1) из 0.1 М растворов щелочей на РФС и сорбенте на основе С-фенилкаликс[4]резорцинарена и проведено сопоставление с данными для сорбента на основе ФФС. Оказалось, что этот сорбент не выявил преимуществ перед ФФС, и даже показал несколько меньшую селективность.

Таким образом, сорбенты на основе фенола, резорцина, каликсаренов и резорцинаренов проявляют высокую селективность к иону цезия (а также рубидия) по сравнению с другими ионами щелочных металлов. Особо обращает на себя внимание то, что в этой группе сорбенты на основе каликсаренов и резорцинаренов не демонстрируют преимуществ, которое можно было бы ожидать, учитывая те ожидания, которые обычно связывают с использованием макроциклических реагентов в области разделения веществ. Поэтому остается важным вопрос объяснения причин этого.

4. Природа ионообменной селективности сорбентов фенольного типа к ионам цезия

Ранее [14, 60, с. 65–88] высокую селективность к ионам цезия и рубидия пытались объяснить тем, что фенолы или фенольные группировки могут образовывать комплексы с большими ионами цезия и рубидия. В то же время имеются работы, в которых авторы склоняются к мнению, что такой механизм не может объяснить повышенную селективность [61].

Особенности образования и строения таких комплексов рассматривали квантово-химическими методами, в частности, методом функционала плотности в нашей работе [62]. Расчеты не выявили особой способности ионов цезия и рубидия к связыванию с фенолят-ионами по сравнению с другими ионами щелочных металлов. Напротив, молекулы воды эффективно конкурируют с фенолят-анионом за связывание со всеми катионами щелочных металлов. Уже тремя молекулами воды фенолят-анион вытесняется водой во вторую координационную сферу любого иона щелочного металла. При дальнейшем

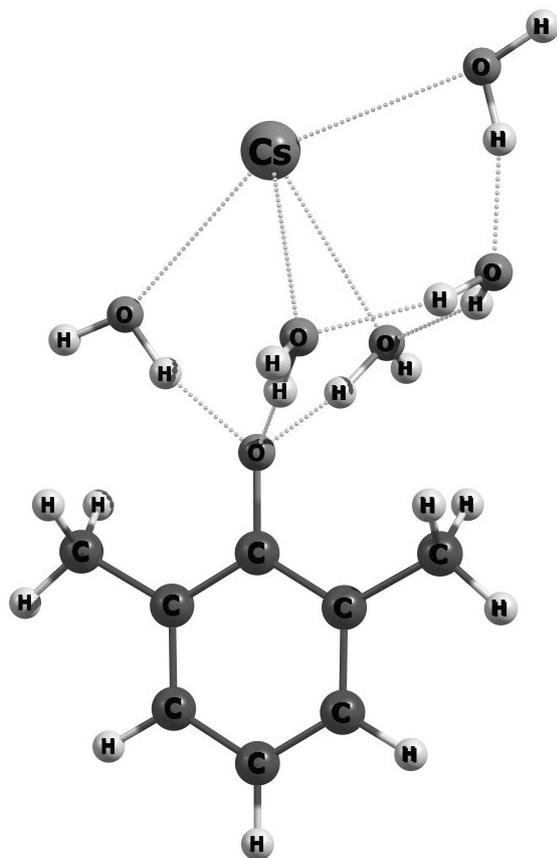


Рис. 6. Структура аквакомплекса иона $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ с 2,6-диметилфенолят-анионом

добавлении молекул воды фенолят-анион всегда располагается во второй координационной сфере (рис. 6). Энергии связывания $(\text{CH}_3)_2\text{PhO}^-$ с гидратированным катионом $\text{Me}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ независимо от числа молекул воды в аквакомплексе n уменьшаются в том же ряду, что и энергии гидратации, то есть $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$.

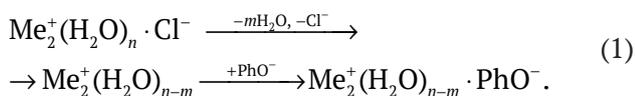
Расчеты показали также, что анион каликс[4]арена, полученный в результате удаления одного атома водорода от одной из четырех ОН-групп, также не обладает специфической селективностью к ионам цезия и рубидия в отсутствие молекул воды [59]. И в этом случае энергии связывания катионов с анионом каликс[4]арена уменьшаются в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Численные значения энергий связывания с анионом каликс[4]арена также близки к соответствующим значениям, полученным для связывания с фенолят-анионом (и даже несколько меньше их). Следует также отметить, что ион цезия в оптимизированной структуре комплекса располагается на значительном удалении от кислородной «короны», тогда как ион лития располагается практически в плоскости короны. Таким образом, моделирование показало, что особая «организованность» функциональных группировок каликсареновых и резорцинареновых смол не может приводить к увеличению селективности к иону цезия по сравнению с обычными ФФС и РФС.

Наши коллеги в работах [63, 64] по нашей инициативе провели молекулярное моделирование взаимодействия катионов щелочных металлов с анионом каликс[4]арена в присутствии 291 молекулы воды методом молекулярной динамики. Расчеты показали, что в присутствии молекул воды катионы Rb^+ и Cs^+ связываются с анионом каликс[4]арена значительно сильнее, чем катионы Li^+ , Na^+ и K^+ . Авторы объяснили этот факт тем, что нарушение гидратной оболочки катиона при связывании с анионом каликс[4]арена более выражено для катионов меньшего размера с меньшим координационным числом.

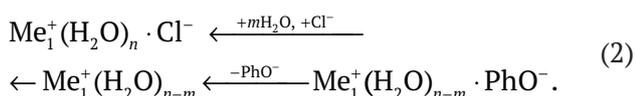
Таким образом, возникновение селективности к ионам цезия и рубидия при ионном обмене на всех ионитов фенольного типа связано с другими особенностями.

Обычно при ионообменном процессе перенос ионов из внешнего раствора в ионит, представляющий собой концентрированный раствор полиэлектролита, сопровождается их значительной дегидратацией. При переносе иона щелочного металла из внешнего раствора в сорбент происходит разрушение его комплекса с ани-

оном, частичная дегидратация и последующее связывание с фенольными группами:



Одновременно в противоположном направлении переносится меньший по размерам ион 1, который первоначально находился в ионите:



Если считать, что строения однотипных комплексов для ионов щелочных металлов M_1^+ и M_2^+ одинаковы (хотя это не обязательно так), тогда энтропийной составляющей реакции ионного обмена можно пренебречь и считать, что энергия Гиббса реакции ионного обмена определяется энергиями гидратации ионов и энергиями их взаимодействия с фиксированными группами в ФФС и с анионами в растворе:

$$\Delta G = (\bar{E}_{\text{связ.},\text{Me}_2} - \bar{E}_{\text{связ.},\text{Me}_1}) - (E_{\text{связ.},\text{Me}_2} - E_{\text{связ.},\text{Me}_1}). \quad (3)$$

Первая разность отражает разность энергий связывания обменивающихся ионов (дегидратированных) с фенолят-ионами в ионите, а вторая – разность энергий связывания обменивающихся ионов с водой и анионом во внешнем растворе. Как показали данные расчетов [62], эти две разности положительные и достаточно близки. Селективность в ионообменной системе определяется тонким балансом между ними. Так как величина ΔG определяется одновременно четырьмя большими по величинам значениями энергий образования различных комплексов, то вряд следует ожидать, что квантово-химические расчеты способны количественно предсказывать селективность в ионообменной системе. Однако из выражения (3) очевидно, что образование аквакомплексов ионов щелочных металлов в растворе способствует снижению селективности связывания с фенольными группами меньшего по размерам иона по сравнению с большим по размерам ионом.

Соответственно, единственным объяснением селективности ФФС и других фенольных соединений к ионам цезия и рубидия является доминирование стадии дегидратации ионов при переходе из водного раствора в фенольную фазу по сравнению со стадией связывания с ионообменными группами. Большая селективность ионитов фенольного типа к ионам цезия и рубидия по сравнению с сульфокислотными катионита-

ми полистирольного типа объясняется тем, что первые значительно менее влагоемкие и ионы в них значительно сильнее дегидратированы. Тем более это относится к ионному обмену на ионитах фенольного типа, которые отличаются от других ионообменных смол и полиэлектролитов значительно меньшими количествами связанной воды (это видно, к примеру, из наших данных в работе [11]).

Этот вывод согласуется с объяснением причин возникновения селективности к иону калия в ионных каналах биологической клетки вследствие того, что в наиболее узкой части канала, называемого ионным фильтром, ион также связывается в частично или полностью дегидратированном состоянии [65]. Можно заметить аналогию в механизме возникновения селективности ионного канала и сорбентов фенольного типа. Данные [11] свидетельствуют о большей дифференциации воды в сорбентах фенолформальдегидного типа по энергии ее связывания по сравнению с полистирольными сульфокатионитами. В то время как в целом количество воды в таких сорбентах достаточно велико и сопоставимо с количеством воды в полистирольном сульфокатионите, количества прочно связанной воды в несколько раз меньше. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что слабосвязанная «свободная» вода располагается в порах большого размера, а относительно небольшое количество сильно связанной с обменными группами воды может располагаться в узких порах, которые подобны ионным каналам в клетках.

Такой вывод о механизме ионной селективности совпадает также с выводом работ [66, 67], в которых анализировали причины предпочтительного связывания иона калия по сравнению с ионом натрия в гуаниновые комплексы и комплексы с 18-краун-6-эфиром.

5. Выводы

Ключевая роль в извлечении цезия из высокоминерализованных щелочных радиоактивных растворов отводится сорбенту, получаемому конденсацией резорцинола с формальдегидом. Сорбент данного типа обладает способностью обменивать ионы на фенольных группах в щелочных растворах, при этом проявляет высокую селективность к цезию на фоне больших избытков ионов натрия и калия, позволяет в режиме фильтрации обрабатывать большие потоки раствора, а также количественно и быстро элюировать сконцентрированный цезий небольшим

объемом кислоты. Сравнение селективности к иону сорбентов, получаемых конденсацией фенола и двухатомных фенолов с формальдегидом, а также современных материалов, получаемых конденсацией каликсаренов и резорцинаренов с альдегидами показало, что последние не проявляют преимуществ в селективности и обладают более низкой химической устойчивостью.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

1. Gorshkov V. I., Ivanov V. A., Staina I. V. Selectivity of phenol-formaldehyde resins and separation of rare alkali metals. *Reactive and Functional Polymers*. 1998;38(2–3): 157–176. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(97\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00165-X)
2. Adams B. A., Holmes E. L. Adsorptive properties of synthetic resins. *Journal of the Society of Chemical Industry*. 1935;54(2): 1T–6T. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000540214>
3. Салдадзе К. М., Пашков А. Б. Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат; 1960. 356 с.
4. Helfferich F. G. *Ion Exchange*. New York: McGraw-Hill; 1962. 624 p.
5. Helfferich F. G. Ion exchange: past, present, and future. In: *Ion exchange: science and technology*. Rodrigues A. E. (ed.). NATO ASI Series, vol. 107. Springer: Dordrecht; 1986. pp. 23–32. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4376-6_2
6. Dorfner K. Introduction to ion exchange and ion exchangers. In: *Ion Exchangers*. Dorfner K. (ed.). Berlin, New York: De Gruyter; 2011. pp. 7–188. <https://doi.org/10.1515/9783110862430.7>
7. Иванов В. А., Горшков В. И., Гавлина О. Т., Обрезкова М. В. Фенольные иониты. Выдающаяся роль в развитии ионообменной хроматографии и удивительные свойства. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003;3(4): 375–391. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18201451>
8. Иванов В. А., Горшков В. И. 70 лет истории производства ионообменных смол. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006;6(1): 5–31. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12051620>
9. Abrams I. M. Macroporous condensate resins as adsorbents. *Product R&D*. 1975;14(2): 108–112. <https://doi.org/10.1021/i360054a011>
10. Bellamy S. A., Zaganiaris E. Distinguishing off the phenolic resins. In: *Ion exchange developments and applications: proceedings of IEX '96*. Greig J. A. (ed.). Cambridge: Royal Society of Chemistry; 1996. pp. 274–281.
11. Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Виткина Д. Е., Школьников Е. И., Иванов В. А. Кислотно-основные свойства фенолформальдегидных сорбентов. *Журнал физической химии*. 2012;86(5): 921–927. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17726505>
12. Вакуленко В. А., Смирнов Ю. А., Курочкина Р. Н. Способ получения ионообменного сорбента. Патент РФ 2015996 С1. Кл. С 08 G 14/06. Заявл. 14.11.1991. Оpubл. 15.07.1994. Режим доступа: <https://www.freepatent.ru/patents/2015996>
13. Кузнецов И. А., Кустова Л. В., Горшков В. И., Панченков Г. М. Равновесие обмена катионов щелочных металлов на катионитах КУ-1 и КУ-2. *Вестник Московского университета. Химия*. 1963;2: 3–10.
14. Горшков В. И., Королев Ю. З. Селективность сульфо- и сульфофенольных катионитов по отношению к ионам щелочных металлов. *Вестник Московского университета. Химия*. 1966;1: 16–20.
15. Горшков В. И., Иванова М. В., Иванов В. А. Некоторые особенности обмена катионов щелочных металлов на сульфофенольном катионите. *Журнал физической химии*. 1977;51(8): 2084–2086.
16. Горшков В. И., Иванов В. А. Селективность сульфофенольного катионита КУ-1 к ионам щелочных металлов при обмене из щелочных и нейтральных растворов. *Журнал физической химии*. 1979;53(10): 2630–2632.
17. Горшков В. И., Кузнецов И. А., Панченков Г. М., Кустова Л. В. О возможности противоточного ионообменного разделения рубидия и цезия. *Журнал неорганической химии*. 1963;8(12): 2795–2799.
18. Горшков В. И., Панченков Г. М., Савенкова Н. П., Савостьянова С. У. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения рубидия и цезия на катионите КУ-1. *Журнал неорганической химии*. 1963;8(12): 2800–2805.
19. Горшков В. И., Панченков Г. М., Гуляева Г. М., Дмитриев С. Н., Савенкова Н. П., Медведев Г. А. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения редких щелочных металлов. *Редкие щелочные элементы: сборник докладов II Всесоюзного совещания по редким щелочным элементам, 13–16 октября 1964 г.* / под ред. В. Е. Плющева. Новосибирск: Наука; 1967. с. 287–295. Режим доступа: https://www.studmed.ru/plyushev-v-i-otvred-redkie-schelochnye-elementy-sbornik-dokladov-ii-vsesoyuznogo-soveshaniya-po-redkim-schelochnym-elementam-1964-_47f6b69e170.html

20. Горшков В. И., Панченков Г. М., Чумаков В. А. Непрерывный противоточный ионообменный метод разделения рубидия и калия. *Журнал физической химии*. 1964;38(5): 1358–1361.
21. Горшков В. И., Свердлов Н. Ш. Ионный обмен на фенольных ионитах. I. Равновесие обмена ионов щелочных металлов. *Журнал физической химии*. 1975;49(10): 2724.
22. Иванов В. А., Горшков В. И., Стаина И. В., Вакуленко В. А., Тарасов В. Н. Ионный обмен на фенольных ионитах. III. Равновесие обмена ионов щелочных металлов. *Журнал физической химии*. 1991;65(8): 2184–2188.
23. Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Иванов В. А., Горшков В. И. Влияние температуры на ионообменные свойства фенолформальдегидных сорбентов. *Журнал физической химии*. 2009;83(12): 2325–2329. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12989015>
24. Горшков В. И., Иванов В. А., Стаина И. В. Способ извлечения цезия и/или рубидия из смесей щелочных элементов. Авт. свид. СССР № 1781313, приор. 20.08.90. Бюлл. изобр. № 46, 1992. Режим доступа: <https://patenton.ru/patent/SU1781313A1>
25. Горшков В. И., Иванов В. А., Стаина И. В. Очистка соединений редких щелочных металлов с использованием фенольных ионитов. *Высокоочищаемые вещества*. 1995;6: 86–93.
26. Khamizov R., Muraviev D. N., Warshawsky A. Recovery of valuable minerals from seawater by ion exchange and sorption methods. In: *Ion exchange and solvent extraction: a series of advances*. Marinsky J. A., Marcus Y. (eds.). Boca Raton: CRC Press; 1995. pp. 93–148. <https://doi.org/10.1201/9781003208846-3>
27. Izatt S. R., Bruening R. L., Krakowiak K. E., Izatt R. M. The selective separation of anions and cations in nuclear waste using commercially available molecular recognition technology (MRT) products. In: *Waste Management '03, Proc. Int. Conf., Tucson, AZ (USA), February 23–27, 2003*. pp. 1–11. <https://www.researchgate.net/publication/255274313>
28. Johnson J. Course change for DOE cleanups? *Chemical & Engineering News Archive*. 2002;80(12): 33–35. <https://doi.org/10.1021/cen-v080n012.p033>
29. Джирард Дж. Е. *Основы химии окружающей среды*. Пер. с англ. под. ред. В. А. Иванова. М.: Физматлит. 2008. 640 с.
30. Comprehensive review of the hanford waste treatment plant flowsheet and throughput. Assessment conducted by an independent team of external experts. Chartered by the hanford waste treatment and immobilization plant project at the direction of the US department of energy Office of environmental management Washington, DC 20585. March 2005. Режим доступа: <http://www.em.doe.gov/Pages/ExternalTechReviews.aspx>
31. Hamel W. F., Duncan G. M. The waste treatment plant, a work in progress. In: *WM'06 Conference, February 26 – March 2, 2006, Tucson, AZ*. Режим доступа: <http://archive.wmsym.org/2006/pdfs/6352.pdf>
32. GAO-20-363. Report to Congressional Committees. Hanford waste treatment plan. May 2020. Режим доступа: <https://www.gao.gov/assets/gao-20-363.pdf>
33. Ernest M. V., Bibler J. P., Whitley R. D., Wang N.-H. L. Development of a carousel ion-exchange process for removal of cesium-137 from alkaline nuclear waste. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(7): 2775–2788. <https://doi.org/10.1021/ie960729+>
34. Collins J. L., Egan B. Z., Anderson K. K., Chase C. W., Mrochek J. E., Bell J. T., Jernigan G. E. *Evaluation of selected ion exchangers for the removal of cesium from MVST W-25 supernate*. ORNL/TM-12938. Oak Ridge National Laboratory. 1995. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc793495>
35. Brooks K. P., Kim A. Y., Kurath D. E. *Assessment of commercially available ion exchange materials for cesium removal from highly alkaline wastes*. PNNL-11121. Pacific Northwest National Laboratory. 1996. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc668523>
36. Hubler T. L., Franz J. A., Shaw W. J., Hogan M. O., Hallen R. T., Brown G. N., Linehan J. C. *Structure/function studies of resorcinol-formaldehyde (R-F) and phenol-formaldehyde (P-F) copolymer ion exchange resins*. PNNL-11347; Pacific Northwest National Laboratory. 1996. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc685381>
37. Roberts J. T., Holcomb R. R. *A phenolic resin ion exchange process for decontaminating low-radioactivity-level process water wastes*. ORNL-3036. Oak Ridge National Laboratory. 1961. Режим доступа: <https://books.google.ru/books?id=gfZEgZZ404cC&pg=PP1>
38. Bibler J. P., Wallace R. M., Bray L. A. Testing a new cesium-specific ion exchange resin for decontamination of alkaline high-activity waste. In: *Waste Management '90, Proc. Int. Conf., Tucson, AZ (USA), February 25 – March 1, 1990*. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1319943>
39. Favre-Réguillon A., Dunjic B., Lemaire M., Chomel R. Synthesis and evaluation of resorcinol-based ion-exchange resins for the selective removal of cesium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2001;19(1): 181–191. <https://doi.org/10.1081/SEI-100001382>

40. Pratt L. M., Szostak R., Khan I. M., Bibler J. Alkaline degradation of resorcinol-formaldehyde resins: solid-state NMR, thermal adsorption and desorption analysis, and molecular modeling. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1997;34(2): 281–289. <https://doi.org/10.1080/10601329708014955>
41. Crawford C. L., Bibler N. E., Bibler J. P. An investigation of the radiolytic stability of a resorcinol-formaldehyde ion exchange resin. In: *Waste Management '94, Proc. Int. Conf., Tucson, AZ (USA), February 27 – March 3, 1994*. Режим доступа: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc1313751>
42. Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Иванов В. А. Устойчивость фенолформальдегидных ионообменных сорбентов в водных растворах. *Журнал физической химии*. 2011;85(9): 1774–1781. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16655250>
43. Berge A., Nilsen T.-N., Bjorgun J.-O., Ugelstad J. *Process for preparing a dispersion and for preparing polymer particles*. US Patent 5,677,373. Oct 14. 1997.
44. Niederl J. B., Vogel H. J. Aldehyde-resorcinol condensations. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62(9): 2512–2514. <https://doi.org/10.1021/ja01866a067>
45. Zinke A., Ziegler E., Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, VII. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1941;74(11): 1729–1736. <https://doi.org/10.1002/cber.19410741102>
46. Zinke A., Ziegler E. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1944;77(3-4): 264–272. <https://doi.org/10.1002/cber.19440770322>
47. Izatt R. M., Lamb J. D., Hawkins R. T., Brown P. R., Izatt S. R., Christensen J. J. Selective $M^+ - H^+$ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands. *Journal of the American Chemical Society*. 1983;105(7): 1782–1785. <https://doi.org/10.1021/ja00345a016>
48. Izatt S. R., Hawkins R. T., Christensen J. J., Izatt R. M. Cation transport from multiple alkali cation mixtures using a liquid membrane system containing a series of calixarene carriers. *Journal of the American Chemical Society*. 1985;107(1): 63–66. <https://doi.org/10.1021/ja00287a012>
49. Tarbet B. J., Maas G., Krakowiak K. E., Brueining R. L. *Process for separating cesium from industrial streams containing other alkali metals using poly(hydroxyarylene) polymeric resins*. US Patent No 788526. Issued August 1998 and US Patent No 5,789,496. August 4, 1998.
50. Hassan N. M., Adu-Wusu K. Cesium removal from Hanford tank waste solution using resorcinol-formaldehyde resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2005;23(3): 375–389. <https://doi.org/10.1081/SEI-200056519>
51. Burgeson I. E., Deschane J. R., Cook B. J., Blanchard Jr. D. L., Weier D. L. Evaluation of elution parameters for cesium ion exchange resins. *Separation Science and Technology*. 2006;41(11): 2373–2390. <https://doi.org/10.1080/01496390600744423>
52. Fiskum S. K., Blanchard D. L., Steele M. J., Thomas K. K., Trang-Le T., Thorson M. R. Spherical resorcinol-formaldehyde resin testing for cesium removal from Hanford tank waste simulant. *Separation Science and Technology*. 2006;41(11): 2461–2474. <https://doi.org/10.1080/01496390600742740>
53. Fiskum S. K., Arm S. T., Steele M. J., Thorson M. R. Spherical resorcinol-formaldehyde performance testing with Hanford tank waste. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2008;26(4): 435–452. <https://doi.org/10.1080/07366290802182691>
54. Duignan M. R., Nash Ch. A., Punch T. M. High aspect ratio ion exchange resin bed – hydraulic results for spherical resin beads. *Separation Science and Technology*. 2008;43(9-10): 2943–2979. <https://doi.org/10.1080/01496390802119051>
55. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Харитонов О. В., Фирсова Л. А., Козлитин Е. А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016;16(3): 313–322. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25919976>
56. Милютин В. В., Зеленин П. Г., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Кондруцкий Д. А. Сорбция цезия из щелочных растворов на резорцинформальдегидных сорбентах. *Радиохимия*. 2019;61(6): 507–511. <https://doi.org/10.1134/S003383111906011X>
57. Третьяков В. А., Кондруцкий Д. А., Бобров А. Ф., Милютин В. В., Нестеров А. Г. *Способ получения сорбента для селективного извлечения цезия*. Патент RU 2521379. 13.02.2013 БИ. 2014. № 18. Режим доступа: <https://www.freepatent.ru/patents/2521379>
58. Альтшулер Г. Н., Абрамова Л. П., Малышенко Н. В., Шкуренко Г. Ю., Остапова Е. В. Ионообменная селективность сетчатого каликсаренсодержащего полимера, полученного темплатным синтезом на матрицах Na^+ , K^+ и Ba^{2+} . *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2005;8: 1919–1926. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9166927>
59. Шелковникова Л. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т., Иванов В. А., Альтшулер Г. Н. Селективность ионообменников для извлечения цезия и рубидия из щелочных растворов. *Журнал физической химии*. 2013;87(1): 112–116. <https://doi.org/10.7868/S0044453713010263>
60. Холькин А. И., Гиндин Л. М., Маркова Л. С., Штильман И. С. *Экстракция металлов фенолами*. Новосибирск: Наука; 1976. 189 с.

61. Samanta S. K., Misra B. M. Ion exchange selectivity of a resorcinol-formaldehyde polycondensate resin for cesium in relation to other alkali metal ions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1995;13(3): 575–589. <https://doi.org/10.1080/07366299508918292>

62. Каргов С. И., Шелковникова Л. А., Иванов В. А. Природа ионообменной селективности фенолформальдегидных сорбентов к ионам цезия и рубидия. *Журнал физической химии*. 2012;86(5): 959–966. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17726511>

63. Kapusta D. P., Meteleshko Y. I., Babchuk I. V., Khrenova M. G. Applications of high performance computing: Born–Oppenheimer molecular dynamics of complex formation in aqueous solutions. *Supercomputing Frontiers and Innovations*. 2018;5(3): 70–73. <https://doi.org/10.14529/jsfi180312>

64. Kulakova A. M., Khrenova M. G. Molecular mechanism of the cesium and rubidium selective binding to the calix[4]arene revealed by Born–Oppenheimer molecular dynamics simulation and electron density analysis. *Mendeleev Communications*. 2021;31(2): 185–187. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.013>

65. Heginbotham L., Lu Z., Abramson T., MacKinnon R. Mutations in the K⁺ channel signature sequence. *Biophysical Journal*. 1994;66(4): 1061–1067. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(94\)80887-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(94)80887-2)

66. Glendening E. D., Feller D., Thompson M. A. An ab initio investigation of the structure and alkali metal cation selectivity of 18-Crown-6. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(23): 10657–10669. <https://doi.org/10.1021/ja00102a035>

67. Gu J., Leszczynski J. Origin of Na⁺/K⁺ selectivity of the guanine tetraplexes in water: the theoretical rationale. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002;106(3): 529–532. <https://doi.org/10.1021/jp012739g>

Информация об авторах

Иванов Владимир Александрович, д. х. н., профессор, химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6022-9569>
minilana1954@mail.ru

Каргов Сергей Игоревич, д. х. н., профессор, химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7834-6632>
skargov@yandex.ru

Гавлина Ольга Тихоновна, к. х. н., н. с., химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5499-810X>
ogavlina@mail.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022; одобрена после рецензирования 02.06.2022; принята к публикации 15.06.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.892

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9851>

Влияние условий магнетронного распыления на структуру и морфологию поверхности тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs (100)

О. В. Девецкий^{1,2✉}, А. А. Захаров¹, Л. С. Лунин^{1,2}, И. А. Сысоев¹, А. С. Пашченко^{1,2},
Д. С. Вакалов², О. М. Чапура²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

²Северо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355017, Российская Федерация

Аннотация

Представлены результаты исследования структуры и морфологии поверхности тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs. Тонкие пленки были получены методом магнетронного распыления из специально сформированной мишени $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ в атмосфере аргона.

Полученные образцы тонких пленок исследовали методами комбинационного рассеяния света, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что зерна пленок, полученных при температуре подложки ниже 600 °С не имеют огранки и образованы сращиванием зерен с размером 30–65 нм. При температуре подложки 600 °С пленка состояла из субмикронных зерен с хорошо заметной огранкой.

Определено, что с увеличением температуры подложки средний размер зерна увеличивается, а среднеквадратическая шероховатость тонких пленок снижается. Наилучшими структурными свойствами обладают тонкие пленки, полученные при температуре подложки 600 °С.

Ключевые слова: магнетронное распыление, тонкие пленки, комбинационное рассеяние света, морфология поверхности, соединения A^3B^5

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Южного научного центра РАН номер государственной регистрации 122020100326-7, а также с использованием ресурсов центра коллективного пользования Северо Кавказского федерального университета и при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

Благодарности: авторы выражают благодарность СКФУ за помощь в рамках конкурса поддержки проектов научных групп и отдельных ученых Северо-Кавказского федерального университета.

Для цитирования: Девецкий О. В., Захаров А. А., Лунин Л. С., Сысоев И. А., Пашченко А. С., Вакалов Д. С., Чапура О. М. Влияние условий магнетронного распыления на структуру и морфологию поверхности тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs (100). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 300–305. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9851>

For citation: Devitsky O. V., Zakharov A. A., Lunin L. S., Sysoev I. A., Pashchenko A. S., Vakalov D. S., Chapura O. M. Influence of magnetron sputtering conditions on the structure and surface morphology of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ thin films on a GaAs (100) substrate. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 300–305. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9851>

✉ Девецкий Олег Васильевич, e-mail: v2517@rambler.ru

© Девецкий О. В., Захаров А. А., Лунин Л. С., Сысоев И. А., Пашченко А. С., Вакалов Д. С., Чапура О. М., 2022



1. Введение

Полупроводниковые соединения A^3B^5 являются важнейшими и широко востребованными материалами в фотовольтаике и оптоэлектронике. Наиболее распространенными методами для получения тонких пленок и гетероструктур соединений A^3B^5 на сегодняшний день являются методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений, ионно-лучевое осаждение, импульсное лазерное напыление [1–5]. Другим методом получения тонких пленок соединений A^3B^5 является магнетронное распыление. Этим методом уже были получены тонкие пленки $GaSb$, $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xAl_{1-x}N$, $GaAs_{1-y}N_y$, $In_xGa_{1-x}N$, а также $In_xGa_{1-x}As$ на различных подложках [6–12]. Твердый раствор $In_xGa_{1-x}As$ имеет широкое применение в современной оптоэлектронике [13], однако получение тонких пленок методом магнетронного распыления, несмотря на свою актуальность, требует решения некоторых задач. В большей степени они связаны с недостаточным изучением влияния параметров магнетронного распыления на свойства тонких пленок $In_xGa_{1-x}As$. Существует некоторое количество работ, в которых используется техника совместного распыления из мишеней $GaAs$ и In с высокой степенью чистоты [14], либо чередованием слоев $GaAs$ и In соответственно. Такая техника имеет определенные преимущества, но значительно усложняет процесс магнетронного распыления. Более целесообразно использование мишеней с заданным составом твердого раствора $In_xGa_{1-x}As$, процесс изготовления которых описан в работе [5].

Целью настоящей работы является выращивание методом магнетронного напыления тонких пленок $In_xGa_{1-x}As$, а также исследование их структурных свойств и морфологии поверхности.

2. Экспериментальная часть

В данной работе сообщается о получении тонких пленок $In_xGa_{1-x}As$ на подложках $GaAs$ (100) методом магнетронного распыления из мишени с расчётным составом $In_{0.45}Ga_{0.55}As$. Мишень формировалась методом спекания в атмосфере чистого водорода при температуре 700 °C порошков $GaAs$ и $InAs$ в течении 120 минут. Тонкие пленки $In_xGa_{1-x}As$ осаждались на $GaAs$ (100) при помощи магнетрона РМ1-60/1-02-02 ИТ в атмосфере аргона при давлении 8 Па. Расстояние от мишени до подложки – 100 мм, мощность распыления мишени – 1.8 Вт/см². Время

осаждения для всех образцов составляло 60 минут, а температура подложки изменялась от 400 до 600 °C. Толщина всех образцов тонких пленок составляла 0.42 мкм.

Микрофотографии поверхности и состав анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3-LMN с системой определения элементного состава AZtecEnergy Standard/X-max20(standard). Толщина слоя определялась по микрофотографиям сколов в режиме контрастной топографии (SE-детектор). Структурные свойства исследовались методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре inVia Raman Microscope (Renishaw) с длиной волны возбуждения лазера 514 нм при комнатной температуре. Исследование морфологии поверхности тонких пленок проводилось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Aura.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1–2 представлены СЭМ-изображения поверхности тонких пленок $In_xGa_{1-x}As$ на $GaAs$, выращенные при температуре подложки 400 и 600 °C. Из представленных изображений видно, что поверхность обеих пленок состоит из зерен, которые при увеличении температуры подложки до 600 °C приобретают огранку. Кроме этого на поверхности всех образцов тонких пленок присутствовали микрокапли (рис. 1б). Размер микрокапель не превышал 2 мкм, а их плотность составляла около 0.06 мкм² для тонкой пленки, полученной при 400 °C. Для тонких пленок, полученных при 500 и 600 °C микрокапли практически отсутствовали. Из представленных результатов видно, что для тонких пленок, полученных при 400 °C, наблюдается неклассический механизм роста, смысл которого заключается в ориентированном сращивании малых кристаллических зерен в поверхности более крупного зерна [15–16]. Поверхность пленок имеет достаточно высокую шероховатость, и наблюдаются зерна размером около 260 нм с неявно выраженными границами и полным отсутствием огранки. При увеличении температуры подложки до 500 °C на поверхности наблюдалось увеличение числа более крупных зерен (до 320 нм) со слабо выраженной огранкой. На поверхности пленки, выращенной при 600 °C, присутствует большое количество однородных зерен многогранной формы. Размер этих зерен не превышает 560 нм. Очевидно, что при увеличении размера зерна происходит улучшение структурных свойств пленки.

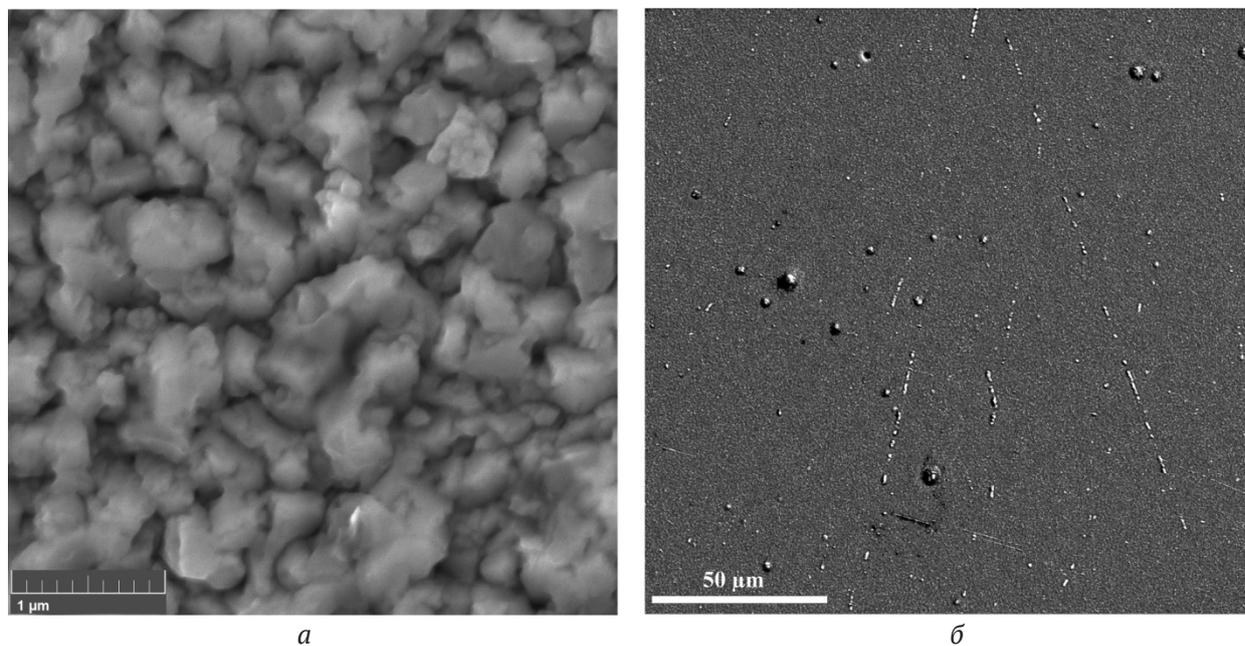


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности тонкой пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs, выращенной методом магнетронного распыления при температуре 400 °C в режиме регистрации вторичных электронов при 10 кВ, 64 кВ (а) и 20 кВ (б)

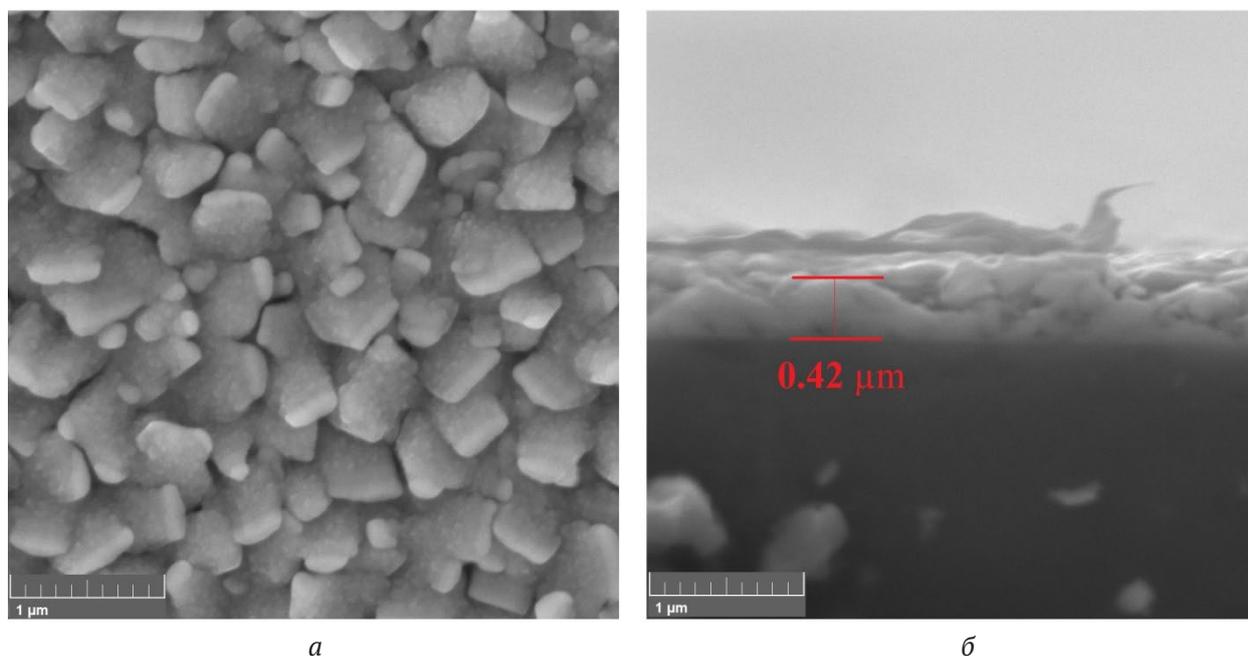


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) тонкой пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs, выращенной методом магнетронного распыления при температуре 600 °C

Энергодисперсионный анализ показал, что пленки, выращенные при 400 и 500 °C, имеют состав близкий к $\text{In}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$, в то время как для пленки, выращенной при 600 °C, наблюдалось более высокое содержание индия – $\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{As}$. Наиболее вероятным объяснением этому является то, что при низких значениях температуры подложки содержание ин-

дия в тонкой пленке снижается за счет сегрегации индия.

Для более полного изучения поверхности тонких пленок были проведены АСМ-исследования морфологии поверхности (рис. 3) и определена среднеквадратическая шероховатость поверхности (RMS). Было показано, что с увеличением температуры подложки от 400 до

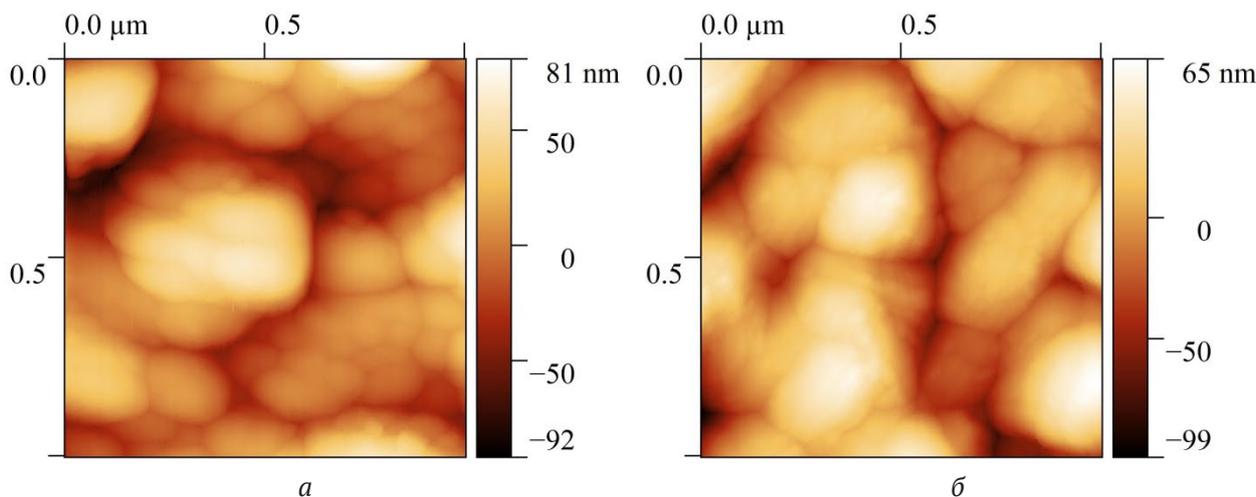


Рис. 3. АСМ-изображения тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs, выращенных методом магнетронного распыления при температуре 400 °C (а) и 600 °C (б)

600 °C RMS тонких пленок снижается от 32.62 до 26.75 нм соответственно.

Влияние температуры подложки на структурные свойства тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ также было исследовано по спектрам КРС (рис. 4). На спектрах можно идентифицировать две высокоинтенсивные поперечные (ТО) фоновые моды, относящиеся к InAs и GaAs, в частотных интервалах 219–223 cm^{-1} и 245–257 cm^{-1} соответственно. Следует отметить, что для пленки, выращенной при 400 °C, на спектре наблюдается наличие продольной (ЛО) оптической моды InAs, локализованной на частоте 223 cm^{-1} , и низкоинтенсивной GaAs (ЛО) моды – 287 cm^{-1} . Область в диапазоне 110–130 cm^{-1} можно связать с наличием на поверхности пленок микрокапель. Как следует из правил отбора, для идеального кристалла на спектрах КРС должны быть разрешены как ТО, так и ЛО фоновые моды [17]. Очевидно, что тонкие пленки, выращенной при 500 и 600 °C, имеют лучшее структурное совершенство, так как на их спектрах моды InAs (ТО) и GaAs (ТО) являются доминирующими. Смещение положения фоновой моды InAs (ТО) относительно положения частоты InAs (ТО) моды для объёмного InAs [14] (221 cm^{-1}) на 2 cm^{-1} наблюдалось только для пленок, выращенных при 400 и 500 °C, что характерно для тонких пленок при уменьшении в них концентрации In [18–21].

4. Заключение

Таким образом, методом магнетронного распыления были выращены тонкие пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа показано, что тонкие

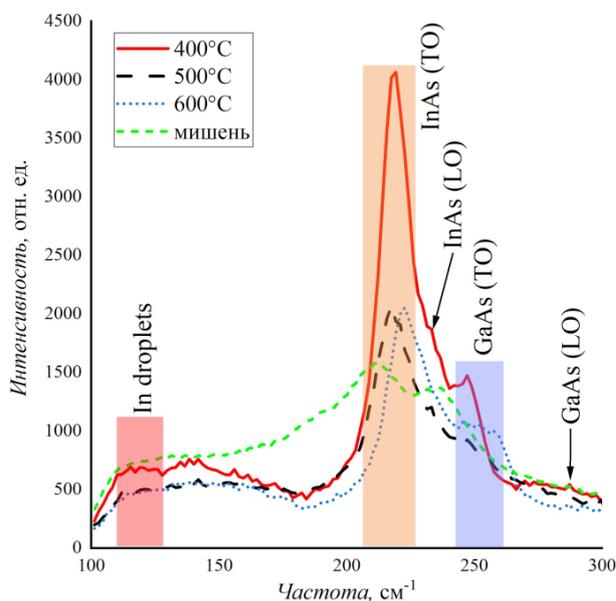


Рис. 4. Спектры КРС мишени $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ и тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на GaAs, выращенных при разной температуре подложки

пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученные при температуре подложки 600 °C имеют состав наиболее близкий к составу распыляемой мишени. Из сравнения СЭМ-изображения поверхности тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на GaAs видно, что температура подложки сильно влияет на морфологию поверхности и структуру пленки. Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света показали, что наилучшими структурными свойствами обладают тонкие пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, полученные при температуре подложки 600 °C. Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения ме-

тогда магнетронного распыления для выращивания тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на GaAs.

Заявленный вклад авторов

Девицкий О. В. – идея экспериментов, написание текста, итоговые выводы. Захаров А. А. – проведение исследования. Сысоев И. А. – научное руководство, концепция исследования. Лунин Л. С. – научное руководство, написание обзора и редактирование текста. Пашченко А. С. – написание обзора и редактирование текста, итоговые выводы, Вакалов Д. С. – проведение исследования. Чапура О. М. – проведение исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Wang W., Ma B., Chao Gao H., Long Yu H., Hui Li Z. Low surface roughness GaAs/Si thin-film deposition using three-step growth method in MBE. *Materials Science Forum*. 2020;1014(43): 43–51. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1014.43>
2. Devitsky O. V., Nikulin D. A., Sysoev I. A. Pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films onto sapphire substrates. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 2020;20(2): 177–184. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-2-177-184>
3. Lunin L. S., Devitskii O. V., Sysoev I. A., Pashchenko A. S., Kas'yanov I. V., Nikulin D. A., Irkha V. A. Ion-beam deposition of thin AlN films on Al_2O_3 substrate. *Technical Physics Letters*. 2019;45(24): 1237. <https://doi.org/10.1134/S106378501912023X>
4. Zhu H., Chen Y., Zhao Y., Li X., Teng Y., Hao X., Liu J., Zhu H., Wu Q., Huang Y., Huang Y. Growth and characterization of InGaAs/InAsSb superlattices by metal-organic chemical vapor deposition for mid-wavelength infrared photodetectors. *Superlattices and Microstructures*. 2020;146: 106655. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106655>
5. Pashchenko A. S., Devitsky O. V., Lunin L. S., Kasyanov I. V., Nikulin D. A., Pashchenko O. S. Structure and morphology of GaInAsP solid solutions on GaAs substrates grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2022;743 139064. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139064>
6. Bernal-Correa R., Gallardo-Hernández S., Cardona-Bedoya J., Pulzara-Mora A. Structural and optical characterization of GaAs and InGaAs thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Optik*. 2017;145: 608–616. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.08.042>
7. Zelaya-Angel O., Jiménez-Sandoval S., Alvarez-Fregoso O., Mendoza-Alvarez J.G., Gómez-Herrera M.L., Cardona-Bedoya J., Huerta-Ruelas J. Rhombohedral symmetry in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ nanostructures. *Semiconductor Science and Technology*. 2021;36(4): 045026. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abe319>
8. Mantarçı A. Comparison of optical, electrical, and surface characteristics of InGaN thin films at non-few and small nitrogen few cases. *Optical and Quantum Electronics*. 2021;53:544. <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03203-4>
9. Nishimoto N., Fujihara J. Characterization of GaSb thin films with excess Ga grown by RF magnetron sputtering. *International Journal of Modern Physics B*. 2020;34(1020): 2050097. <https://doi.org/10.1142/S0217979220500976>
10. Othman N.A., Nayan N., Mustafa M.K., Azman Z., Hasnan M.M.I.M., Bakri A.S., Jaffar S.N., Abu Bakar A.S., Mamat M.H., Mohd Yusop M.Z., Ahmad M.Y. Structural and Morphological Properties of AlGaIn Thin Films Prepared by Co-sputtering Technique. In: *Proceedings - 2021 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics. 13th IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics, 2 -4 August 2021*. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2021. 171420. p. 20 – 23. <https://doi.org/10.1109/RSM52397.2021.9511605>
11. Mulcúe L.F., de la Cruz W., Saldarriaga W. Effect of film thickness on morphological, structural and electrical properties of InAlN thin layers grown on glass at room temperature. *Applied Physics A*. 2021;127: 479. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04618-2>
12. Ferhati H., Djeflal F., Bendjerad A., Benhaya A., Saidi A. Perovskite/InGaAs tandem cell exceeding 29% efficiency via optimizing spectral splitter based on RF sputtered ITO/Ag/ITO ultra-thin structure. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2021;128: 114618. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114618>
13. Kao Y. C., Chou H. M., Hsu S. C., Lin A., Lin C. C., Shih Z. H., Chang C. L., Hong H. F., Horng R. H. Performance comparison of III–V//Si and III–V//InGaAs multi-junction solar cells fabricated by the combination of mechanical stacking and wire bonding. *Scientific Reports*. 2019;9 4308. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40727-y>
14. Bernal-Correa R., Torres-Jaramillo S., Pulzara-Mora C., Montes-Monsalve J., Gallardo-Hernández S., López-López M., Cardona-Bedoya J., Pulzara-Mora A. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ obtained from independent target via co-sputtering deposition. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017;850: 012013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/850/1/012013>
15. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Gaynutdinov R. V., Tabachkova N. Yu., Komandin G. A., Baranchikov A. E., Chernova E. V., Kuznetsov S. V., Ivanov V. K., Osiko V. V. Investigation of the deposition of calcium

fluoride nanoparticles on the chips of CaF_2 single crystals. *Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(4): 607–613. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3681>

16. Colfen H. Nonclassical nucleation and crystallization. *Crystals*. 2020;10(2): 61. <https://doi.org/10.3390/cryst10020061>

17. Loudon R., The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*. 1964;52(13): 423–482. <https://doi.org/10.1080/00018736400101051>

18. Greene L. H., Dorsten J. F., Roshchin I. V., Abeyta A. C., Tanzer T. A., Feldmann W. L., Bohn P. W. Optical detection of the superconducting proximity effect: Raman scattering on Nb/InAs. *Czechoslovak Journal of Physics Supplement*. 1996;46(2): 741. <https://doi.org/10.1007/BF02583678>

19. Pulzara-Mora A., Montes-Monsalve J., Bernal-Correa R., Morales-Acevedo A., Gallardo-Hernández S., López-López M. Structural, optical and morphological properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ layers obtained by RF magnetron sputtering. *Superficies y Vacío*. 2016;29(2) 32–37. Режим доступа: <https://superficiesyvacio.smctsm.org.mx/index.php/SyV/article/view/47/31>

20. Kang S., Jeong T. S. Indium composition dependence of Raman spectroscopy and photocurrent of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ strained layers grown by using MOCVD. *Journal of the Korean Physical Society*. 2020;76(3): 231. <https://doi.org/10.3938/jkps.76.231>

21. Groenen J., Carles R., Landa G. Optical-phonon behavior in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$: the role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. *Physical Review B*. 1998;58(16): 10452–10462. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.10452>

Информация об авторах

Девицкий Олег Васильевич, к. т. н., с. н. с. лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Ростов-на-Дону, Российская Федерация); с. н. с. научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии, Северо-Кавказский федеральный университет (Ставрополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3153-696X>
v2517@rambler.ru

Захаров Алексей Андреевич, м. н. с. научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии, Северо-Кавказский федеральный университет (Ставрополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0379-9383>
v2517@rambler.ru

Сысоев Игорь Александрович, д. т. н., директор, научно-образовательный центр фотовольтаики и нанотехнологии, Северо-Кавказский федеральный университет (Ставрополь, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-5415-0782>
v2517@rambler.ru

Лунин Леонид Сергеевич, д. ф.-м. н., г. н. с. лаборатории физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Ростов-на-Дону, Российская Федерация); г. н. с. научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии, Северо-Кавказский федеральный университет (Ставрополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5534-9694>
lunin_ls@mail.ru

Пащенко Александр Сергеевич, к. ф.-м. н., с. н. с., заведующий лабораторией физики и технологии полупроводниковых наногетероструктур для СВЧ-электроники и фотоники, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (Ростов-на-Дону, Российская Федерация); с. н. с. научно-образовательного центра фотовольтаики и нанотехнологии, Северо-Кавказский федеральный университет (Ставрополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7976-9597>
as.pashchenko@gmail.com

Вакалов Дмитрий Сергеевич – к. ф.-м. н., заведующий научно-исследовательской лабораторией физико-химических методов анализа научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-технического факультета, Северо-Кавказский федеральный университет (Ставрополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6788-3811>
megadims@gmail.com

Чанура Олег Михайлович, инженер кафедры физической электроники физико-технического факультета, Северо-Кавказский федеральный университет, (Ставрополь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6691-0010>
chapurol-7@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022; одобрена после рецензирования 04.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18'22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

Синтез магнитных адсорбентов хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ для удаления фосфатов

Ки Ань Чан^{1,2}, Ньат Линь Чан^{1,2}, Данг Хоа Нгуен Ань^{1,2}, Куинь Нху Ле Тхи^{1,2},
Тхе Луан Нгуен^{1,2}, Хуу Тхинь Фам Нгуен^{1,2}, Ань Тьен Нгуен³, Куок Тьет Нгуен⁴,
Тьен Хоа Ле^{1,2}✉

¹Химический факультет, Университет науки, Хошимин, Вьетнам

²Химический факультет, Университет науки, Вьетнамский национальный университет, Хошимин, Вьетнам

³ Химический факультете, Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

⁴Институт прикладного материаловедения, Вьетнамская Академия наук и технологий, 1Б ТЛ29 Район 12, Хошимин, Вьетнам

Аннотация

Целью данной работы является получение порошков хромзамещенного феррита кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ методом простого соосаждения с отжигом с различным содержанием Cr для создания новых магнитных адсорбентов с целью удаления из воды фосфат-ионов. Воздействие замещения Cr на кристаллическую структуру, фазовый состав, морфологию, атомный состав поверхности, площадь поверхности и магнитные свойства полученных адсорбентов были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, методом адсорбции-десорбции азота Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и магнитометрии с вибрирующим образцом. Согласно результатам все полученные образцы $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ показали более высокий уровень адсорбции фосфата по сравнению с порошком CoFe_2O_4 , однако их магнитные свойства уменьшились с увеличением допанта. Среди них был выявлен наиболее перспективный материал – образец $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, магнитные свойства которого оставались достаточно высокими, чтобы легко отделить его от раствора, а его максимальная адсорбционная способность P (по модели Ленгмюра) в 4.84 раза превысила тот же показатель у CoFe_2O_4 , что объясняется наличием на поверхности ионов Cr^{3+} и повышенной удельной площадью поверхности этого замещенного образца. Более того, данные по адсорбции образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ также соответствовали модели химической кинетики псевдо-второго порядка, а константа скорости адсорбции составила $0.87 \text{ мгП}^{-1}/\text{с}^{-1}$, что в два раза больше по сравнению с CoFe_2O_4 .

Ключевые слова: замещение хрома; кобальтовый феррит; удаление фосфатов; магнитный адсорбент; содержание Cr^{3+} на поверхности

Для цитирования: Чан К. А., Чан Н. Л., Нгуен А. Д. К., Ле Т. К. Н., Нгуен Л. Т., Нгуен Ч. Т. Ф., Нгуен А. Т., Нгуен Т. К., Ле Т. К. Синтез магнитных адсорбентов хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ для удаления фосфатов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 306–314. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

For citation: Tran Q. A., Tran N. L., Nguyen A. D. K., Le T. Q. N., Nguyen L. T., Nguyen H. T. P., Nguyen A. T., Nguyen T., Q., Le T. K. Synthesis of magnetic chromium substituted cobalt ferrite $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ adsorbents for phosphate removal. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 306–314. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

✉ Тьен Хоа Ле, e-mail: ltkhoa@hcmus.edu.vn

© Чан К. А., Чан Н. Л., Нгуен А. Д. К., Ле Т. К. Н., Нгуен Л. Т., Нгуен Ч. Т. Ф., Нгуен А. Т., Нгуен Т. К., Ле Т. К., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

На протяжении долгого времени наличие фосфат-ионов в сточных водах считалось основной причиной эвтрофикации [1, 2], то есть явления, отличающегося чрезмерным ростом водорослей, что может привести к многочисленным нарушениям экологической системы, таким как налет цианобактерий, ухудшение качества воды и гипоксия [3]. В связи с этим удаление фосфат-ионов из сточных вод до их слива всегда являлось важной задачей в рамках стратегий по контролю окружающей среды. Среди различных подходов, описанных в литературных данных и включающих адсорбцию, химическое осаждение и биологическое удаление, именно адсорбция считается экономичным, простым и эффективным методом удаления фосфат-ионов в низкой концентрации без образования осадка при химической очистке [4, 5]. Однако большинство материалов, адсорбирующих фосфат, таких как летучая зола [6], пористые оксиды металлов [7], металлоорганические каркасы [8] и слоистые двойные гидроксиды [9], было создано в виде мелкодисперсного порошка с высокой суспендируемостью в воде, поэтому его крайне трудно вычленивать из водной массы после очистки.

Чтобы решить данную проблему, были разработаны магнитосепарируемые адсорбенты на основе ферритовых материалов. Более того, в связи с их ферромагнитными свойствами оксиды-ферриты широко изучаются и применяются в разных областях, включая электромагнитные устройства [10], магнитореологические жидкости [11] и магнитные катализаторы Фентона [12]. Поэтому в недавних исследованиях предлагается получать магнитные адсорбенты фосфатов со структурой ядро-оболочка и с частицами феррита в качестве магнитного ядра. Например, Лаю и др. удалось получить магнитные наночастицы в виде ядро-оболочки $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, функционализированные гидратным оксидом лантана, и эти наночастицы показали как высокую адсорбцию фосфата, так и хорошие магнитные свойства, что упрощает отделение и извлечение материалов [13]. Подобным образом Лай и др. также добились эффективной адсорбции с использованием композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgAl-LDH}@\text{La}(\text{OH})_3$ с иерархической структурой ядро-оболочки [14]. Благодаря магнитному ядру из раствора с помощью магнита можно отделить более 79 % композитного порошка [14]. Однако создание адсорбентов с ядром-оболочкой обычно представляет собой сложную процедуру с повышенной стои-

мостью производства. К тому же во время удаления фосфатов компонент оболочки может отделиться от внутреннего магнитного ядра, так как прочность связи между ядром и оболочкой до сих пор остается под вопросом.

Таким образом, в данной работе мы предлагаем создать новые магнитные адсорбенты фосфатов без структуры ядро-оболочка на основе порошков хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$. Данные образцы были подготовлены методом простого соосаждения с отжигом с различным содержанием Cr, а затем охарактеризованы по параметрам фазового состава, атомного состава поверхности, морфологии, площади поверхности и магнитных свойств. Мы также изучили их максимальную адсорбционную способность P и кинетику адсорбции для удаления фосфатов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез магнитных адсорбентов

Для синтеза $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ при $x = 0, 0.25, 0.50$ и 0.75 исходные прекурсоры, включая $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (> 98 %, приобретенные в "Sigma Aldrich"), по отдельности растворялись в дистиллированной воде, а затем смешивались в соответствии с требуемым молярным соотношением Co/Cr/Fe. Потом раствор NaOH (4.0 моль/л⁻¹) медленно добавляли к раствору, содержащему Co^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} , постоянно помешивая до достижения pH 7. Данный раствор нагревали и выдерживали при 90 °C в течение 2 часов. После этого осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали при 150 °C в течение 8 часов и перетирали в мелкодисперсный порошок. Порошки отжигались при 700 °C в течение 4 часов. Затем полученные продукты промывали в дистиллированной воде, отделяли от воды с помощью магнита и, наконец, снова высушивали при 150 °C в течение 1 часа, чтобы получить образцы $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$.

2.2. Характеристика материала

Магнитные измерения адсорбентов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ проводились при комнатной температуре на магнитометре PPMS6000 (Quantum Design) с вибрирующим образцом. Их кристаллическую структуру и фазовый состав изучали с помощью порошковой рентгенографии (XRD) на дифрактометре BRUKER-Binary V3 с использованием Cu-K α излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в интервале 2θ от 10 до 80° (с шагом 0.02°). Морфологию данных образцов исследовали полевым эмиссионным сканирующим электронным микроско-

пом (FE-SEM) HITACHI S-4800 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Чтобы определить атомный состав поверхностных слоев наших адсорбентов, на микроскопе HITACHI S-4800 проводили энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS). Кроме того, их удельную поверхность измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с изотермами адсорбции-десорбции N_2 , которые фиксировались при 77 К на анализаторе NOVA 1000e (Quantachrome Instruments).

2.3. Предварительные испытания адсорбции фосфатов

Предварительные испытания адсорбентов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ по отношению к фосфат-ионам проводили путем диспергирования порошка адсорбента (0.20 г) в мензурке со 100 мл раствора KH_2PO_4 (2 мгП/л⁻¹) без искусственного регулирования pH. Мензурку запаивали и помещали в систему циркуляции воды для поддержки температуры в 30 °С. Суспензия непрерывно помешивалась на протяжении 24 часов. Затем магнитный адсорбент отделяли от фосфатного раствора с помощью магнита, а концентрацию фосфатов в этом растворе определяли колориметрическим методом с молибденовым синим красителем [15] на спектрофотометре Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, США), чтобы измерить поглотительную способность при 880 нм. Эффективность удаления фосфатов (%) и способность поглощения фосфатов при равновесии (q_e , мгП/г⁻¹) образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ вычислялись по следующим уравнениям (уравнения 1 и 2):

$$\text{Эфф}(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{\text{adsorbent}}}, \quad (2)$$

где C_0 и C_f – это исходная и конечная концентрация раствора фосфата (мгП/л⁻¹), V – объем раствора (л), $m_{\text{adsorbent}}$ – масса адсорбента (г).

2.4. Изотермы адсорбции

Чтобы определить максимальную способность наших образцов к адсорбции фосфатов, мы исследовали изотермы адсорбции, добавив 0.02 г образцов в 100 мл растворов KH_2PO_4 с различной концентрацией фосфата (2 – 100 мгП/л⁻¹). Эти суспензии постоянно помешивали примерно при температуре в 30 °С (с использованием системы циркуляции воды) в течение 24 часов. После этого способность образцов к адсорбции фосфатов при равновесии рассчитывалась в со-

ответствии с уравнением (2). Затем данные изотерм анализировались по двум моделям адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, что можно выразить уравнениями (3) и (4) соответственно:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{C_0} + \frac{1}{K_L \times q_m}, \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e, \quad (4)$$

где C_e (мгП/л⁻¹) и q_e (мгП/г⁻¹) – концентрация фосфата и способность $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ к адсорбции фосфатов при равновесии соответственно, q_m – максимальная способность к адсорбции фосфата (мгП/г⁻¹), K_L – константа Ленгмюра, связанная со сродством мест связи (л/мг⁻¹), K_F – константа Фрейндлиха, связанная со способностью к адсорбции (мгП/г⁻¹), а n – константа, связанная с плотностью адсорбции.

2.5. Кинетика адсорбции

Чтобы изучить кинетику адсорбции фосфатов образцами $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$, испытания адсорбции проводились так же, как и наши исследования изотерм, однако исходная концентрация фосфата неизменно составляла 2 мгП/л⁻¹. На определенных отрезках времени собирали аликваты раствора, после чего магнитные адсорбенты отделяли с помощью магнита и определяли концентрации оставшихся фосфат-ионов. Затем для подстановки данных по адсорбции наших образцов использовались две кинетические модели: псевдо-первого порядка (уравнение 5) и псевдо-второго порядка (уравнение 6):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (6)$$

где q_e (мгП/г⁻¹) и q_t (мгП/г⁻¹) – способность $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ к адсорбции фосфатов при равновесии и времени t (мин), k_1 (мин⁻¹) и k_2 (г/мгП⁻¹, мин⁻¹) – константы скорости адсорбции, соответствующие псевдо-первому и псевдо-второму порядку кинетических моделей соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Предварительные испытания адсорбции фосфатов

Измерения эффективности удаления фосфатов и способности к поглощению фосфатов при равновесии образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ в наших

предварительных испытаниях после 24 часов представлены в табл. 1. Без замещения Cr наш образец CoFe_2O_4 показал лишь низкую адсорбцию фосфатов при эффективности удаления в 29.45 % и способности поглощения в 0.31 мгП/г^{-1} . При введении в образцы $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ ионов Cr^{3+} адсорбция фосфата значительно улучшилась, показывая, что наличие ионов Cr^{3+} может выступать в качестве новых эффективных мест адсорбции для фосфат-ионов. При $x = 0.25$ эффективность удаления фосфатов и способность к поглощению фосфатов достигают 58.91 % и 0.61 мгП/г^{-1} соответственно, что примерно в два раза выше, чем у CoFe_2O_4 . Однако при повышении содержания Cr ($x = 0.50, 0.75$), способность к адсорбции и выход по удалению лишь незначительно выросли, поэтому увеличение содержания Cr не могло сильно повлиять на адсорбционную способность образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$.

3.2. Магнитные свойства

На рис. 1 и в табл. 2 показаны магнитные петли гистерезиса и магнитные свойства наших образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ соответственно. Порошкам магнитных адсорбентов обычно требуется высокое магнитное насыщение (M_s), чтобы их можно было легко притягивать с помощью внешнего магнитного поля, а также низкая коэрцитивная сила (H_c), позволяющая без труда повторно диспергировать их для дальнейшего использования. Было отмечено, что образец CoFe_2O_4 проявил жесткое ферромагнитное поведение при комнатной температуре при магнитном насыщении в 65.90 эме/г^{-1} и коэрцитивной силе в 646.32 Э . Что касается образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, оба магнитных свойства явно снизились ($M_s = 41.25 \text{ эме/г}^{-1}$ и $H_c = 181.60 \text{ Э}$). Это объясняется наличием ионов антиферромагнитного Cr^{3+} в кристаллической решетке оксидов. К

счастью, магнитное насыщение $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ оказалось достаточно высоким, чтобы быстро отделить его от раствора с помощью магнита [16]. Однако в образцах $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$ показатель M_s сильно понизился, в результате чего было очень трудно отделить данные образцы с помощью магнита. Таким образом, согласно результатам предварительных испытаний адсорбции и определения магнитных характеристик образец $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ можно считать наиболее перспективным магнитным адсорбентом среди наших хромзамещенных материалов [17–19].

3.3. Кристаллическая структура и атомный состав

На рис. 2 показаны рентгенограммы образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$. Дифрактограмма образца CoFe_2O_4 отображает чистую фазу феррита кобальта в виде кубической шпинели

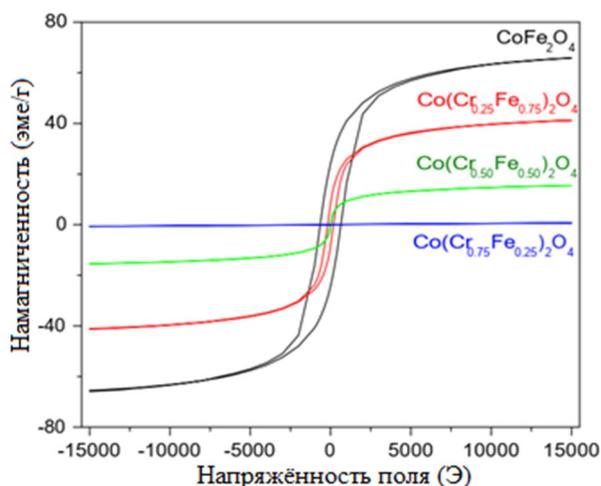


Рис. 1. Магнитные петли гистерезиса образцов CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$

Таблица 1. Эффективность удаления фосфатов (Y %) и способность поглощения фосфатов (q_e): CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$, в наших предварительных испытаниях после 24 часов

Образцы	CoFe_2O_4	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$
Y %	29.45	58.91	58.22	66.36
q_e (мгП/г ⁻¹)	0.31	0.61	0.60	0.68

Таблица 2. Магнитные свойства образцов CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$

Образцы	CoFe_2O_4	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$
M_s (эме/г ⁻¹)	65.903	41.251	15.492	0.671
H_c (Э)	646.320	181.60	13.54	104.60

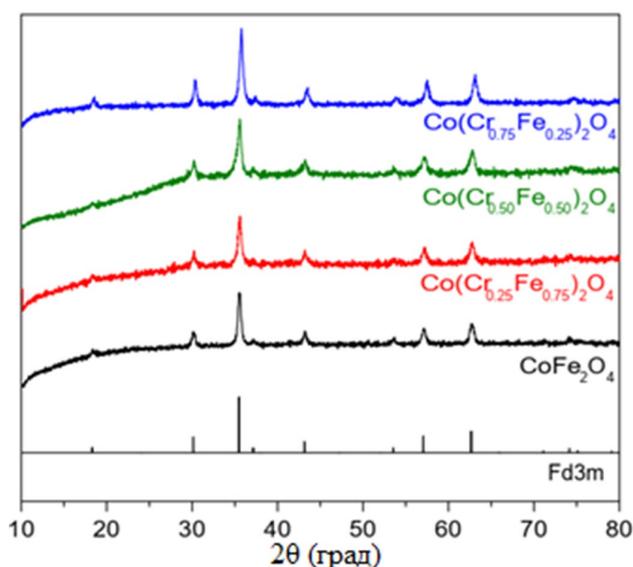


Рис. 2. Рентгенограммы образцов CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$

(пространственная группа Fd3m, JCPDS № 22-1086), определенную при помощи пиков дифрактограммы на 18.33, 29.91, 30.70, 34.68, 36.01, 43.97, 58.09 и 62.15°. Согласно данной дифрактограмме параметр элементарной ячейки феррита кобальта в виде кубической шпинели составил 8.375 Å. При замещении ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} со значением $x = 0.25$ на рентгенограмме не наблюдалось никаких дополнительных фаз или изменений параметров ячеек, и это показывает, что замещение хромом на уровне 25 мол. % не оказало влияния на кристаллическую структуру и фазовый состав ферритовых адсорбентов.

Хотя не было обнаружено никаких дополнительных фаз, содержащих Cr, в соответствии с атомным составом поверхности, определенным

с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 2), ионы Cr^{3+} по-прежнему присутствовали в образце $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ с атомным содержанием на поверхности вплоть до 6.38 %. Согласно данному результату в CoFe_2O_4 ионы Cr^{3+} , ионный радиус которых схож с радиусом ионов Fe^{3+} [20], удалось заместить на ионы Fe^{3+} .

3.4. Морфология и удельная поверхность

Морфологию образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ исследовали по их изображениям, полученным с помощью FE-SEM. Как показано на рис. 3, оба образца состоят из многогранных частиц, размер которых находится в пределах 30–50 нм. Тем не менее частицы CoFe_2O_4 оказались более агломерированными по сравнению с частицами $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, что можно объяснить более высоким магнитным насыщением порошков феррита кобальта без замещения Cr. Следовательно, удельная поверхность образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ больше (23.258 m^2/g^{-1}) по сравнению с удельной поверхностью CoFe_2O_4 , которая составляет всего 14.331 m^2/g^{-1} (табл. 3).

Таблица 3. Удельная поверхность образцов (S_{BET}) CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$

Феррит	CoFe_2O_4	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	14.331	23.258

3.5. Изотермы адсорбции

Набор экспериментальных данных, полученных во время изучения изотерм адсорбции фосфатов для образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, проверили на соответствие моделям Ленгмюра (рис. 4а) и Фрейндлиха (рис. 4б). После этого мы рассчитали их характерные параметры, представленные в табл. 4. Из коэффициента корре-

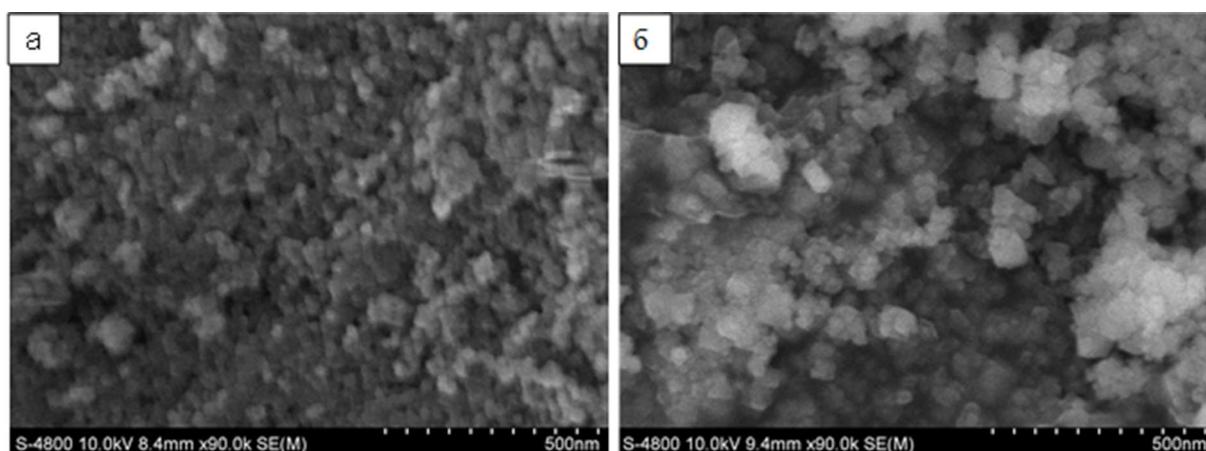


Рис. 3. Изображения образцов CoFe_2O_4 (а) и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ (б), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии

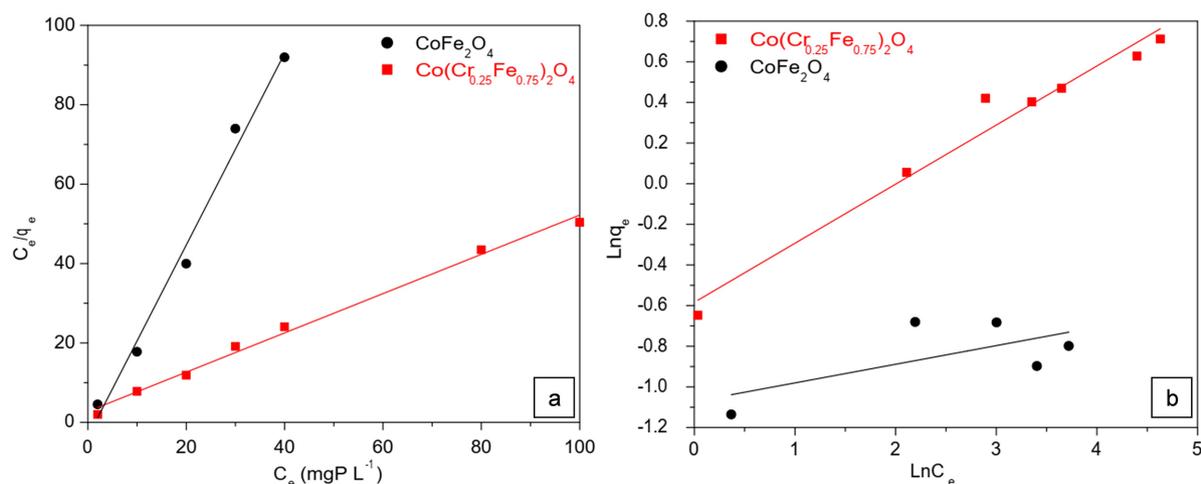


Рис. 4. Кривые зависимости C_e/q_e от C_e в соответствии с моделью Ленгмюра (а) и кривые зависимости $\text{Ln } q_e$ от $\text{Ln } C_e$ в соответствии с моделью Фрейндлиха (б)

ляции R^2 следует, что для описания всех изотерм адсорбции лучше подходит модель Ленгмюра, чем модель Фрейндлиха. Данный результат указывает на то, что осаждение фосфата хрома или фосфата железа может быть пренебрежимо малым [21], а удаление фосфата нашими адсорбентами соответствует процессам монослойной адсорбции. Более того, при использовании уравнения Ленгмюра (уравнение 3) константа скорости адсорбции образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ составила $2.1160 \text{ мгП/г}^{-1}$, что в 4.85 раз выше, чем у CoFe_2O_4 ($0.4365 \text{ мгП/г}^{-1}$).

3.6. Кинетика адсорбции

При исследовании кинетики адсорбции фосфатов в образцах $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ все кинетические данные соответствовали псевдо-первому (рис. 5а) и псевдо-второму порядкам (рис. 5б). Вычисленные кинетические параметры представлены в табл. 5.

В связи с более высокими коэффициентами корреляции R^2 модель псевдо-второго порядка оказалась более подходящей для адсорбции фосфатов на наших материалах. Соответственным образом по уравнению псевдо-второго порядка (уравнение 6) константы скорости адсорбции фосфатов образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ составили около 0.4767 и $0.8106 \text{ г/мгП}^{-1}/\text{мин}^{-1}$ соответственно (табл. 5), подтверждая более высокую скорость процесса адсорбции фосфата на замещенном образце хромом по сравнению с CoFe_2O_4 .

3.7. Обсуждение

Согласно нашим экспериментальным результатам замена хрома на уровне 25 мол. % не только повысила максимальную способность к адсорбции фосфатов, но и увеличила скорость адсорбции фосфатов порошками CoFe_2O_4 . Такое изменение, вероятно, связано с увеличением удельной поверхности образца с замещенным Cr,

Таблица 4. Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха адсорбции фосфатов на образцах CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$

	Ленгмюр		Фрейндлих	
	q_m (мгП/г ⁻¹)	R^2	K_F (мгП/г ⁻¹)	R^2
CoFe_2O_4	0.4365	0.9864	0.3422	0.4243
$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	2.1160	0.9907	0.5576	0.9691

Таблица 5. Кинетические параметры адсорбции фосфатов на образцах CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$

	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок	
	k (мин ⁻¹)	R^2	k (г/мгП ⁻¹ /мин ⁻¹)	R^2
CoFe_2O_4	0.0086	0.8763	0.4767	0.9859
$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	0.0081	0.5791	0.8106	0.9933

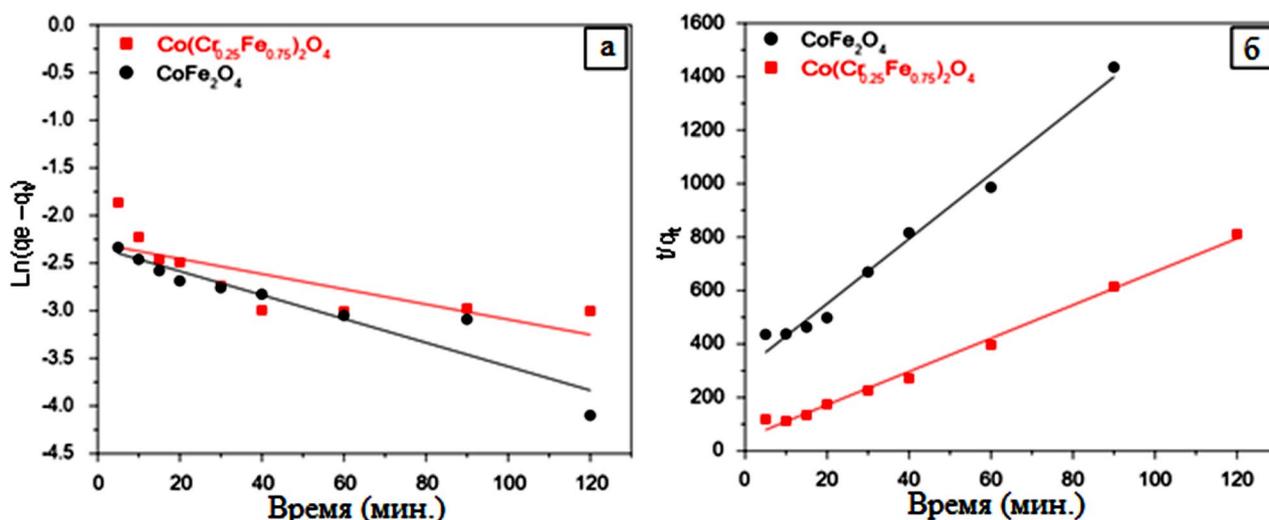


Рис. 5. Кривые зависимости $\ln(q_e - q_t)$ от времени в соответствии с псевдо-первым порядком (а) и кривые зависимости (t/q_t) от времени в соответствии с псевдо-вторым порядком (б)

а также с наличием Cr^{3+} в решетке и на поверхности магнитных порошков. Более того, при замещении ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} ($x = 0.25$) в CoFe_2O_4 удельная поверхность увеличилась в 1.62 раза, благодаря чему можно увеличить количество центров адсорбции фосфат-ионов. Поскольку константа скорости адсорбции $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ ($k_2 = 0.8106 \text{ г/мгП}^{-1}/\text{мин}^{-1}$) также в 1.70 раз выше, чем у CoFe_2O_4 ($k_2 = 0.4767 \text{ г/мгП}^{-1}/\text{мин}^{-1}$), мы полагаем, что скорость адсорбции фосфатов на наших образцах зависит от их удельной поверхности. Однако, как мы упоминали во время исследовании изотерм, когда 25 мол. % хрома ввели в феррит кобальта, максимальная способность к адсорбции значительно увеличилась, а именно в 4.85 раз, что значительно превышает увеличение удельной поверхности. Таким образом, увеличение способности к адсорбции связано не только с большой удельной поверхностью, но и с наличием Cr^{3+} на поверхности образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$. По данным литературных источников показалось, что константа образования комплекса $\text{Cr}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{PO}_4$ составляет $10^{2.78}$ [22], при этом константа образования комплекса FeHPO_4^+ составляет всего $10^{1.28}$ [23]. В связи с этим можно предположить, что наличие $\text{Cr}(\text{III})$ на поверхности феррита может способствовать связыванию с фосфат-ионами посредством образования комплексов, что улучшает удаление фосфатов из раствора.

4. Заключение

В данной статье описан синтез частиц хромзамещенного феррита кобальта методом про-

стого соосаждения с отжигом и их применение в качестве новых магнитных адсорбентов для удаления фосфат-ионов из раствора. Все синтезированные образцы оксидов с замещением хрома показали повышенную адсорбцию по отношению к фосфат-ионам в растворе, однако их магнитные свойства снижаются при увеличении содержания хрома. Что касается других наших образцов, наиболее перспективным магнитным адсорбентом выглядит образец $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, так как его магнитное насыщение по-прежнему достаточно высокое, чтобы его можно было быстро отделить от раствора магнитом, а его максимальная способность к адсорбции фосфатов и константа скорости адсорбции фосфата значительно выше, чем у CoFe_2O_4 , что объясняется высокой удельной поверхностью и наличием Cr^{3+} на поверхности адсорбентов.

Заявленный вклад авторов

Авторы внесли одинаковый вклад в работу, представленную в статье.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Cooperband L. R., Good L. W. Biogenic phosphate minerals in manure: implications for phosphorus loss to surface waters. *Environmental Science & Technology*. 2002;36(23): 5075–5082. <https://doi.org/10.1021/es025755f>

2. Oguz E., Gurses A., Canpolat N. Removal of phosphate from wastewaters. *Cement and Concrete Research*. 2003;33(8): 1109–1112. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00016-4)
3. Smith V. H., Schindler D. W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*. 2009;24(4): 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
4. Guo H., Li W., Wang H., Zhang J., Liu Y., Zhou Y. A study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides. *Rare Metals*. 2011;30: 58–62. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0197-5>
5. Cheng X., Huang X., Wang X., Sun D. J. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177: 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>
6. Lu S. G., Bai S. Q., Zhu L., Shan H. D. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161: 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.123>
7. Delaney P., Manamon C. M., Hanrahan J. P., Copley M. P., Holmes J. D., Morris M. A. Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185: 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.128>
8. Zhang X., Sun F., He J., Xu H., Cui F., Wang W. Robust phosphate capture over inorganic adsorbents derived from lanthanum metal organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*. 2017;326: 1086–1094. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.052>
9. Santos L. C., da Silva A. F., dos Santos Lins P. V., da Silva Duarte J. L., Ide A. H., Meili L. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: Synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27: 5890–5900. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07364-4>
10. Sunday K. J., Taheri M. L. NiZnCu-ferrite coated iron powder for soft magnetic composite applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;463: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.030>
11. Anupama A. V., Kumaran V., Sahoo B. Application of Ni-Zn ferrite powders with polydisperse spherical particles in magnetorheological fluids. *Powder Technology*. 2018;338: 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.008>
12. Hoang N. T. P., Le T. K. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe_2O_4 powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88: 211–219. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>
13. Lai L., Xie Q., Chi L., Gu W., Wu D. Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe_3O_4 @ SiO_2 core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016;465: 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043>
14. Lin Z., Chen J. Magnetic Fe_3O_4 @MgAl-LDH@ $\text{La}(\text{OH})_3$ composites with a hierarchical core-shell structure for phosphate removal from wastewater and inhibition of labile sedimentary phosphorus release. *Chemosphere*. 2021; 264: 128551. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128551>
15. APHA (American Public Health Association). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. APHA, Washington, DC. 1995.
16. Raghasudha M., Ravinder D., Veerasomaiah P. Magnetic properties of Cr-substituted Co-ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel autocombustion method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2013;3: 63. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-63>
17. Li Z., Dai J., Cheng C., Suo Z., Quing W. Synthesis and magnetic properties of chromium doped cobalt ferrite nanotubes. *Materials Research Express*. 2020;7: 086102. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abae26>
18. Fournier J. T., Landry R. J. ESR of Exchange coupled Cr^{3+} ions in phosphate glass. *The Journal of Chemical Physics*. 1971;55: 2522–2525. <https://doi.org/10.1063/1.1676442>
19. Worsztynowicz A., Kaczmarek S. M., Kurzawab M., Bosacka M. Magnetic study of Cr^{3+} ion in $\text{M}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11-x}$ (M=Zn, Mg) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178: 2231–2236. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.04.033>
20. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. Del Bubba M., Arias C. A., Brix H. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm, *Water Research*. 2003;37: 3390–3400. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00231-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00231-8)
22. Rai D., Moore D. A., Hess N. J., Rao L., Clark S. B. Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ system: a thermodynamic model. *Journal of Solution Chemistry*. 2007;36: 1213–1242. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9179-5>
23. Lente G., Magalhães M. E. A., Fábíán. I. Kinetics and mechanism of complex formation reactions in the iron(III)-phosphate ion system at large iron(III) excess. Formation of a tetranuclear complex. *Inorganic*

Chemistry. 2000;39: 1950–1954. <https://doi.org/10.1021/ic991017p>

Информация об авторах

Ки Ан Чан, студент 4 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

trananh370@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0365-8794>

Ньат Линь Чан, студент 4 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

tnllinh95@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-8527-1958>

Данг Хоа Нгуен Ань, студент 3 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

nguyenkhoa260701@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0968-0968>

Куинь Нху Ле Тхи, студент 3 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

ltqnhu2608@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-8081-5570>

Тхе Луан Нгуен, магистр х. н., химический факультет, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

ntluan@hcmus.edu.vn

<https://orcid.org/0000-0001-6305-6878>

Хуу Тхинь Фам Нгуен, магистр х. н., химический факультет, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

pnhthinh@hcmus.edu.vn

<https://orcid.org/0000-0002-9308-5263>

Ань Тьен Нгуен, к. х. н., заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет Хошимина (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

tienna@hcmue.edu.vn

Куок Тьет Нгуен, к. х. н., Институт прикладного материаловедения, Вьетнамская Академия наук и технологий (Хошимин, Вьетнам).

ngqthiet@yahoo.com

<https://orcid.org/0000-0002-2218-9225>

Тьен Хоа Ле, к. х. н., заведующий кафедрой неорганической химии, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

ltkhoa@hcmus.edu.vn

<https://orcid.org/0000-0003-0058-0298>

Поступила в редакцию 29.03.2022; одобрена после рецензирования 06.06.2022; принята к публикации 15.07.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.

Перевод на русский язык Стрепетовой Марины Игоревны



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.133:547.581:631.432.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов

В. И. Кичигин¹, И. В. Петухов^{1✉}, А. Р. Корнилицын¹, С. С. Мушинский²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

²Пермская научно-производственная приборостроительная компания,
ул. 25 Октября, 106, Пермь 614990, Российская Федерация

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение влияния влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов.

Измерения проводились методом импедансной спектроскопии при температурах расплавов 160–200 °С в герметичной металлической ячейке. Использовалась бензойная кислота с различным содержанием влаги – в состоянии поставки, после сушки над прокаленным хлоридом кальция и после выдержки в условиях влажности воздуха 100 %.

Установлено, что при увеличении содержания влаги в бензойной кислоте значения электропроводности закономерно увеличиваются (различие проводимости наиболее влажного и наиболее сухого образцов составляет примерно 2.5 раза).

Полученные результаты важны для понимания механизма процессов протонного обмена на кристаллах ниобата лития в расплаве бензойной кислоты и имеют практическое значение для формирования протонообменных волноводов со стабильными характеристиками.

Ключевые слова: электропроводность, бензойная кислота, расплав, влажность, протонный обмен

Источник финансирования: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-42-596001.

Для цитирования: Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С. Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

For citation: Kichigin V. I., Petukhov I. V., Kornilitsyn A. R., Mushinsky S. S. The effect of the moisture content in benzoic acid on the electrical conductivity of its melts. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: petukhov-309@yandex.ru

© Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С., 2022



1. Введение

Бензойная кислота (БК) широко используется в качестве источника протонов при проведении протонного обмена (ПО) на кристаллах ниобата лития (НЛ) LiNbO_3 для создания различных интегрально-оптических устройств. При проведении ПО кристалл ниобата лития выдерживается в расплаве БК с температурой 170–200 °С. За время выдержки в расплаве часть ионов лития в поверхностном слое кристалла LiNbO_3 обменивается на протоны: $\text{LiNbO}_3 + x\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3 + x\text{Li}^+$.

В ходе ПО ионы лития в кристалле НЛ замещаются ионами водорода (протонами) с образованием твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$, в результате чего показатель преломления поверхностного слоя кристалла увеличивается [1–4]. За счет повышения показателя преломления и эффекта полного внутреннего отражения свет распространяется в волноводе.

В ряде публикаций считается, что интенсивность процесса протонного обмена можно регулировать, снижая кислотность расплава бензойной кислоты посредством добавления бензоата лития [5]. Следует отметить, что известно крайне мало публикаций, посвященных исследованию состояния бензойной кислоты в расплаве. Например, в работе [6] установлено, что концентрация свободных протонов в расплавленной БК весьма мала, и необходимые для проведения ПО протоны, вероятно, появляются в результате диссоциативной адсорбции молекул БК на поверхности LiNbO_3 . Исследование ИК-спектров расплавов бензойной кислоты показало, что молекулы бензойной кислоты находятся в расплаве преимущественно в виде димеров [6]. В дальнейшем было установлено [7, 8], что добавление небольших количеств (0.5 масс. %) воды к БК приводит к интенсификации протонного обмена. Можно было предположить, что это обусловлено усилением диссоциации БК и увеличением концентрации протонов в расплавленной БК. В то же время лишь в отдельных работах уделяется достаточное внимание влиянию воды в бензойной кислоте на результат протонного обмена [9, 10]. В частности, было выявлено весьма существенное влияние примесей воды в расплаве, состоящем из смеси бензойной кислоты и бензоата лития, на характеристики формируемых в ниобате лития волноводов [10].

Цель работы – изучить влияние содержания влаги в бензойной кислоте на концентрацию свободных протонов в расплаве БК в условиях, имитирующих условия протонного об-

на на ниобате лития. Для этого были проведены измерения электропроводности расплавов бензойной кислоты, подготовленной различными способами и содержащей различное количество воды.

2. Экспериментальная часть

Для измерений использовалась бензойная кислота, приготовленная различным образом:

1) бензойная кислота марки «ч.д.а.» в состоянии поставки, хранившаяся примерно 10 месяцев в закрытой таре в условиях лаборатории (температура хранения 22–24 °С, влажность воздуха не более 60 %), в дальнейшем этот образец называется БК с «естественным» содержанием влаги;

2) та же БК после сушки в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция в течение 7 суток (высушенная БК); убыль массы 0.02 %;

3) та же БК после выдержки в эксикаторе в условиях относительной влажности воздуха 100 % в течение 5–7 суток; увеличение массы 0.02 %.

Методика эксперимента в основном такая же, как в [6]. Использовалась герметичная ячейка из алюминия (рис. 1). В ячейке имеются два одинаковых металлических электрода, впрессованных во фторопласт. Диаметр электродов 5 мм, расстояние между электродами ~ 2 мм, электроды параллельны друг другу. Для электродов использовался титан как в [6], или алюминий. Перед опытом поверхность электродов шлифовалась на тонкой шкурке и очищалась этанолом. В крышке ячейки имеется гнездо для термодатчика. Ячейка была герметичной для того, чтобы исключить выход паров бензойной кислоты и воды из ячейки во время измерений. Интервал рабочих температур T – от 160 до 200 °С. Точность поддержания рабочей температуры расплава ± 1 °С. Калибровка ячейки была проведена по 0.01 и 0.02 М растворам хлорида калия.

Предварительные испытания показали, что титан и алюминий при временах выдержки в расплаве БК, измеряемых несколькими часами, вполне устойчивы, и какие-либо продукты коррозии, способные заметно повлиять на электропроводность расплава, в объеме расплава не попадают. Однако следует учитывать, что в изученном интервале температур на поверхности Ti и Al в расплаве БК образуются тонкие оксидные пленки.

Для определения проводимости расплавов БК измеряли частотные зависимости импе-

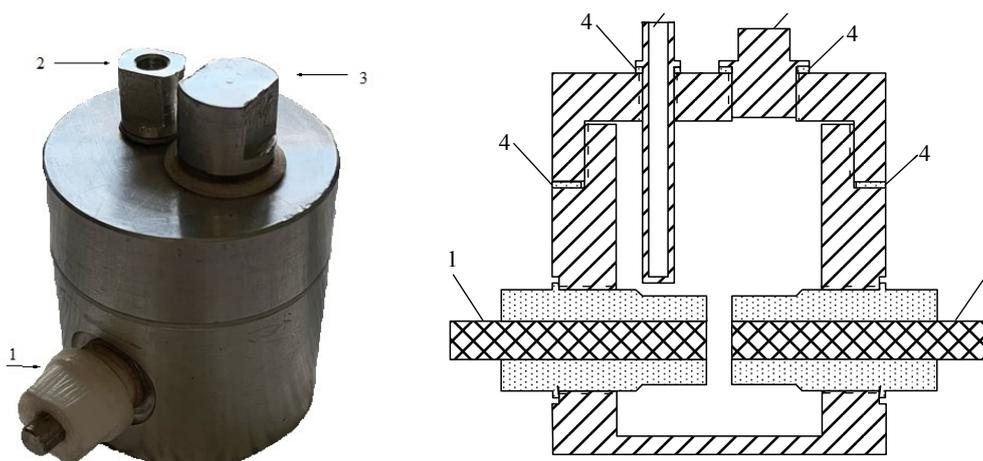


Рис. 1. Внешний вид и поперечный разрез ячейки для измерения электропроводности: 1 – электроды из титана или алюминия, впрессованные во фторопласт; 2 – отверстие для термопары; 3 – пробка; 4 – уплотнительное кольцо (фторопласт)

данса ячейки на установке Solartron 1287/1255 (Solartron Analytical). Амплитуда сигнала составляла до 2 В. Значительные амплитуды переменного напряжения использовали в связи с большими величинами импеданса (до $\sim 5 \times 10^7$ Ом). Сопротивление расплава проявляет линейную вольтамперную характеристику, поэтому для уменьшения шумов в импедансном отклике можно использовать большую амплитуду сигнала [11, стр. 134].

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные графики импеданса на комплексной плоскости представляют собой почти правильную емкостную полуокружность большого диаметра с незначительным смещением центра полуокружности с оси абсцисс (рис. 2). Эта полуокружность определяется электрическим сопротивлением расплава между электродами и геометрической емкостью измерительной ячейки (а не емкостью двойного слоя на границах электрод-расплав). Обоснование этого дано в [6]. Искомое сопротивление расплава определяется диаметром емкостной полуокружности (рис. 2), а не отрезком, отсекаемым емкостной дугой на оси абсцисс при высоких частотах f (когда проявляется влияние геометрической емкости, отрезок на действительной оси при $f \rightarrow \infty$ практически равен нулю).

Геометрическая емкость $C_g = \epsilon_0 \epsilon / d$ ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая постоянная среды, заполняющей ячейку, d – расстояние между электродами) включена параллельно последовательной цепочке из межфазного импеданса и сопро-

тивления среды между электродами [12]. Геометрическая емкость имеет весьма малые значения (типично 10^{-11} Ф [12]) и ее импеданс $1/(\omega C_g)$ принимает большие значения, однако если сопротивление среды между электродами и/или межфазный импеданс очень велики, то влияние C_g на измеряемый импеданс ячейки при высоких частотах становится доминирующим. Поэтому

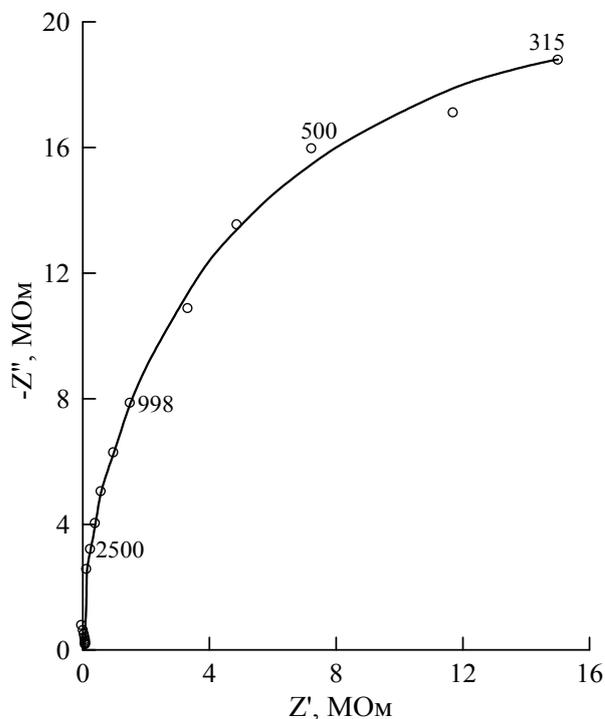


Рис. 2. График импеданса для расплава бензойной кислоты при 190 °С. Бензойная кислота предварительно выдержана при относительной влажности 100 %. Числа у точек – частота в Гц

влияние C_g учитывается при изучении различных высокоомных систем [13–16].

После измерений в расплаве БК (последняя точка 200 °С) и очистки электродов от остатков бензойной кислоты в изопропиловом и этиловом спирте измеряли импеданс в водном растворе 0.02 М КСl при той же геометрии ячейки. В данных условиях измеряемый импеданс определяется импедансом оксидных слоев, так как сопротивление раствора между электродами (приблизительно 200 Ом) намного меньше импеданса электрода с оксидной пленкой на поверхности. Было установлено, что диаметр емкостной дуги на графике импеданса ячейки с окисленными электродами в водном растворе при комнатной температуре примерно на два порядка величины меньше диаметра полуокружности на графике импеданса ячейки с расплавом БК даже при наиболее высокой температуре расплава. При повышении температуры водного раствора импеданс ячейки с окисленными электродами уменьшался, то есть можно предполагать, что различие сопротивлений расплава и оксидной пленки на поверхности электродов при температурах 160–200 °С становится еще более значительным (более двух порядков величины). Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что высокий импеданс ячейки с расплавленной БК обусловлен, прежде всего, сопротивлением расплава между электродами, а не оксидной пленкой на электродах. В согласии с этим выводом, полученные значения электрического сопротивления расплавов БК практически не зависели от природы материала электродов (Ti или Al).

Из графика импеданса (рис. 2) можно оценить электрическую емкость ячейки с расплавом БК по соотношению [11] $\omega_m RC = 1$, где $\omega_m = 2\pi f_m$, f_m – характеристическая частота, при которой мнимая составляющая импеданса имеет максимальное значение, R – сопротивление, которое определяется диаметром полуокружности. При $f_m \approx 315$ Гц, $R \approx 35$ МОм (рис. 2) получим $C \approx 1.4 \times 10^{-11}$ Ф, что по порядку величины соответствует геометрической емкости. При измерениях в водном растворе электролита с окисленными электродами (после эксперимента в расплаве БК) значения емкости, полученные из графиков импеданса, составляют от нескольких десятых долей мкФ до нескольких мкФ, то есть резко отличаются от емкости в расплаве.

Результаты измерений электропроводности в расплавленной БК в интервале температур 160–200 °С приведены на рис. 3. Кривая 2 удовлет-

ворительно согласуется с $\lg \kappa, 1/T$ -зависимостью, полученной в работе [6], в которой использовалась бензойная кислота в состоянии поставки. При увеличении влажности БК значения электропроводности закономерно увеличиваются, а наклон $\lg \kappa, 1/T$ -прямых уменьшается (рис. 3). Таким образом, исходная влажность бензойной кислоты оказывает заметное влияние на электропроводность расплава. Эти изменения, очевидно, связаны с присутствием молекул H_2O в расплаве. Удалению воды из расплава БК могут препятствовать образование комплексов БК- H_2O [17] и последующие превращения этих комплексов:



где $(BH)_2$ – димер бензойной кислоты, $BH \times H_2O$ – комплекс БК- H_2O .

Значения энергии активации E_a процесса переноса ионов в расплаве, рассчитанные из наклонов $\lg \kappa, 1/T$ -прямых по формуле $E_a = -2.303Rb$ (R – газовая постоянная, b – наклон), составили 53.3 ± 6.2 , 39.2 ± 3.1 и 37.6 ± 5.4 кДж·моль⁻¹ для высушенной БК, БК с «естественным» содержа-

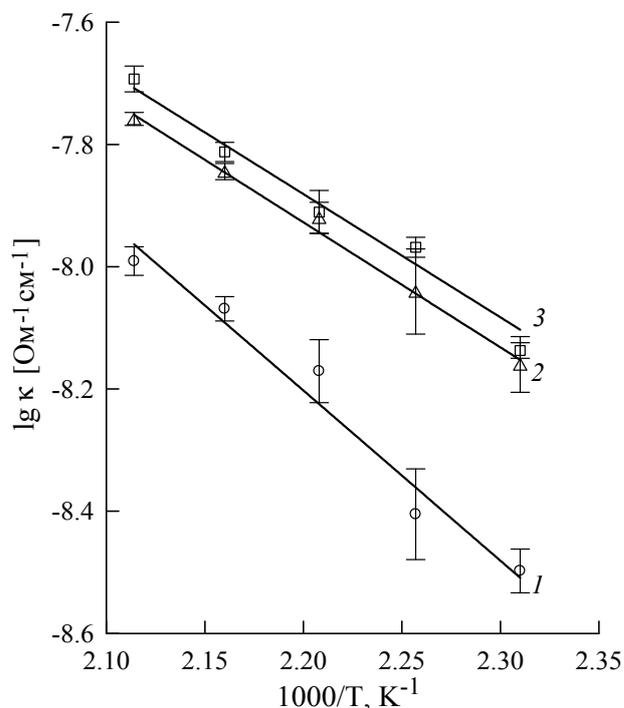


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов бензойной кислоты: 1 – высушенная БК; 2 – БК с естественным влагосодержанием; 3 – БК, выдержанная в условиях относительной влажности 100 %.

нием влаги и БК, выдержанной в атмосфере с влажностью 100 % соответственно. Видно, что для двух образцов БК, содержащих некоторое количество влаги, величины E_a близки друг к другу, а для высушенной БК величина E_a значительно выше. В бензойной кислоте, содержащей влагу, носители заряда могут образоваться по реакциям (1) и (2). В высушенной бензойной кислоте малое количество ионов, вероятно, образуется по реакции автопротолиза:



Различия в природе и механизме генерации носителей заряда приводят к различным значениям E_a для влажной и высушенной бензойной кислоты.

Таким образом, присутствие малых количеств воды в расплаве бензойной кислоты приводит к некоторому увеличению электропроводности. Увеличение электропроводности может быть связано с увеличением количества ионов в расплаве.

4. Заключение

Полученные данные показывают, что влияние содержания влаги в бензойной кислоте на электропроводность расплавов БК и, соответственно, на концентрацию свободных ионов в расплаве является заметным (различие проводимости наиболее влажного и наиболее сухого образцов составляет примерно 2.5 раза при 160 °С), и его следует учитывать при проведении протонного обмена на ниобате лития.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Коркишко Ю. Н., Федоров В. А. Структурно-фазовая диаграмма протонобменных $H_xLi_{1-x}NbO_3$ -волноводов в кристаллах ниобата лития. *Кристаллография*. 1999;44(2): 271–280.
2. Suchoski P. G., Findakly T. K., Leonberger F. J. Stable low-loss proton-exchanged $LiNbO_3$ waveguide devices with no electro-optic degradation. *Optics Letters*. 1988;13(11): 1050–1052. <https://doi.org/10.1364/OL.13.001050>

3. Korkishko Y. N., Fedorov V. A., Feoktistova O. Y. $LiNbO_3$ optical waveguide fabrication by high-temperature proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2000;18(4): 562–568. <https://doi.org/10.1109/50.838131>

4. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Structural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 1996;2(2): 187–196. <https://doi.org/10.1109/2944.577359>

5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A., De Micheli M. P., Baldi P. Relationships between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on Z-cut lithium niobate. *Applied Optics*. 1996;35(36): 7056–7060. <https://doi.org/10.1364/AO.35.007056>

6. Кичигин В. И., Петухов И. В., Мушинский С. С., Карманов В. И., Шевцов Д. И. Электрическая проводимость и ИК спектры расплавленной бензойной кислоты. *Журнал прикладной химии*. 2011;84(12): 1976–1980. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43824134>

7. Петухов И. В., Кичигин В. И., Мушинский С. С., Минкин А. М., Шевцов Д. И. Влияние воды, содержащейся в бензойной кислоте, на процесс протонного обмена, структуру и свойства протонобменных волноводов на монокристаллах ниобата лития. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012;14(1): 119–123. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17711946>

8. Mushinsky S. S., Minkin A. M., Kichigin V. I., Petukhov I. V., Shevtsov D. I., Malinina L. N., Volynsev A. B., Shur V. Ya. Water effect on proton exchange of X-cut lithium niobate in the melt of benzoic acid. *Ferroelectrics*. 2015;476(1): 84–93. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.998530>

9. Rambu A. P., Apetrei A. M., Dautre F., Tronche H., De Micheli M. P., Tascu S. Analysis of high-index contrast lithium niobate waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Journal of Lightwave Technology*. 2018;36(13): 2675–2684. <https://doi.org/10.1109/JLT.2018.2822317>

10. Rambu A. P., Apetrei A. M., Tascu S. Role of the high vacuum in the precise control of index contrasts and index profiles of $LiNbO_3$ waveguides fabricated by high vacuum proton exchange. *Optics and Laser Technology*. 2019;118: 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.05.005>

11. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 523 p. <https://doi.org/10.1002/9780470381588>

12. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* IUPAC Standards Online 1994;66(9)

1831–1891. <https://doi.org/10.1351/pac199466091831>

13. Faidi S. E., Scantlebury J. D. The limitations of the electrochemical impedance technique in the study of electrode reactions occurring in low conductivity media. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989;136(4): 990–995. <https://doi.org/10.1149/1.2096898>

14. Yezer B. A., Khair A. S., Sides P. J., Prieve D. C. Use of electrochemical impedance spectroscopy to determine double-layer capacitance in doped nonpolar liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;449: 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.052>

15. SatyanarayanaRaju C. H. S. R. V., Krishnamurthy C. V. Charge migration model for the impedance response of DI water. *AIP Advances*. 2019;9: 035141. <https://doi.org/10.1063/1.5078709>

16. Lensch H., Bastuck M., Baur T., Schütze A., Sauerwald T. Impedance model for a high-temperature ceramic humidity sensor. *Journal of Sensors and Sensor Systems*. 2019;8: 161–169. <https://doi.org/10.5194/jsss-8-161-2019>

17. Schnitzler E. G., Jäger W. The benzoic acid–water complex: a potential atmospheric nucleation precursor studied using microwave spectroscopy and *ab initio* calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014;16(6): 2305–2314. <https://doi.org/10.1039/c3cp54486a>

Информация об авторах

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с., с. н. с. кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru

Петухов Игорь Валентинович, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>
petukhov-309@yandex.ru

Корнилицын Андрей Романович, студент химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8267-0168>

Мушинский Сергей Сергеевич, начальник отдела ПАО Пермской научно-производственной приборостроительной компании (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0567-2933>

Поступила в редакцию 04.03.2022; одобрена после рецензирования 13.04.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.64: 539.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>**Влияние структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице на межфазные эффекты в нанокompозитах**

Г. В. Козлов, И. В. Долбин✉

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик 360004, Российская Федерация***Аннотация**

В настоящее время хорошо известно, что межфазные эффекты играют определяющую роль в формировании свойств полимерных композитов вообще и нанокompозитов в частности. Поэтому в настоящей работе исследована взаимосвязь структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозита и уровня межфазной адгезии, характеризуемого безразмерным параметром b_a .

Показано, что углеродные нанотрубки формируют кольцеобразные структуры, которые являются аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей и представляют собой специфический тип агрегатов для этого типа нанонаполнителей. Такие кольцеобразные структуры могут быть геометрически описаны либо полной окружностью («замкнутые» структуры), либо ее частью (дугой) («открытые» структуры). По мере усиления процесса агрегации углеродных нанотрубок, характеризуемого уменьшением радиуса кольцеобразных структур, наблюдается снижение фрактальной размерности их поверхности по сравнению с номинальной максимальной величиной. При достижении минимально возможного (порядка 130 нм) радиуса кольцеобразных структур их поверхность воспринимается полимерной матрицей как абсолютно гладкая, т.е. с размерностью $d = 2$. Это определяет переход уровня межфазной адгезии от наноадгезии к совершенной (по Кернеру) адгезии. Реализация эффекта наноадгезии позволяет существенно улучшить свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Эффект наноадгезии реализуется только в случае фрактальной поверхности кольцеобразных структур нанотрубок.

Параметр b_a , характеризующий уровень межфазной адгезии в полимерных нанокompозитах, линейно увеличивается по мере роста фрактальной размерности поверхности агрегатов углеродных нанотрубок. В этом случае максимально достижимая номинальная размерность поверхности нанотрубок, равная ~ 2.85, реализуется только для «открытых» кольцеобразных структур. Предложенные аналитические методы позволяют прогнозировать как межфазные характеристики, так и свойства нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразные структуры, агрегация, межфазная адгезия, поверхность, фрактальная размерность

Для цитирования: Козлов Г. В., Долбин И. В. Влияние структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице на межфазные эффекты в нанокompозитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022; 24(2): 321–325. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>

For citation: Kozlov G. V., Dolbin I. V. The influence of the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix on interfacial effects in nanocomposites. *Condensed Matter and Interphases*. 2022; 24(2): 321–325. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>

✉ Долбин Игорь Викторович, e-mail: i_dolbin@mail.ru

© Козлов Г. В., Долбин И. В., 2022



1. Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки, обладающие рядом уникальных свойств (в частности, модулем упругости до 1 ТПа), считаются одним из наиболее перспективных нанонаполнителей для создания полимерных нанокомпозитов [1]. Однако значительное число экспериментальных работ показало увеличение модуля упругости матричного полимера при введении этого нанонаполнителя значительно меньше ожидаемого [2, 3]. Как правило, указанное наблюдение объясняется низкой степенью дисперсии углеродных нанотрубок или, что одно и то же, высокой степенью агрегации этого нанонаполнителя [4, 5]. Следует отметить, что наночастицы вообще обладают высокой склонностью к агрегации в силу очень высоких величин удельной поверхности [6, 7]. Однако этот эффект не получил должного аналитического обобщения.

Как известно [8, 9], структура изначально одномерных углеродных нанотрубок в любой окружающей среде (расплаве, растворе, твердой фазе) имеет свою специфику, заключающуюся в образовании ими кольцеобразных формирований, которые являются структурным аналогом макромолекулярных клубков разветвленных полимерных цепей [8]. Эта способность является общей для всех одномерных (1D-мерных) наполнителей [10]. Поскольку в настоящее время считается, что свойства полимерных нанокомпозитов определяются структурой нанонаполнителя (точнее, его агрегатов) в полимерной матрице [11, 12], то учет образования указанных кольцеобразных формирований представляется необходимым. Поэтому целью настоящей работы является количественный анализ изменения характеристик межфазных эффектов (фрактальной размерности поверхности нанотрубок и уровня межфазной адгезии) как функции структуры агрегатов углеродных нанотрубок, моделируемых как кольцеобразные формирования, на примере нанокомпозитов эпоксиполимер/многослойные углеродные нанотрубки (ЭП/МУНТ) [13].

2. Экспериментальная часть

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом осаждения химических паров в исследовательском институте нефтяной промышленности (Иран). Они имели наружный диаметр 10–50 нм, длину 1–3 мкм и их массовое содержание в рассматриваемых нанокомпозитах варьировалось в интервале 0.25–10.0 масс. % [13].

Эпоксидная смола промышленного производства марки LY-5052 с низкой вязкостью и отвердитель марки HY-5052 применялись для формирования полимерной матрицы нанокомпозитов ЭП/МУНТ. Сначала МУНТ диспергировались в отвердителе обработкой ультразвуком в течение 30 мин. Процесс обработки ультразвуком выполнен импульсивным методом при 60 % амплитудной величины, чтобы избежать перегрева материала. Эпоксидная смола и отвердитель смешивались с отношением по массе 100:30 и затем смесь перемешивалась при 900 об/мин в течение 15 мин. Далее смесь выливалась в металлические формы и отверждалась при 333 К в течение 15 часов [13].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены с использованием прибора Zwick/Roel при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин. Использованы образцы длиной 168 мм, шириной 13 мм и толщиной 5 мм. За результат испытаний принималась средняя величина для 5 образцов [13].

3. Результаты и обсуждение

Поскольку при изготовлении нанокомпозитов ЭП/МУНТ авторы [13] не применяли каких-либо методов обработки нанонаполнителя (например, функционализации, полимеризации *in situ* и т. п.), то радиус кольцеобразных формирований МУНТ R_{CNT} можно определить с помощью соотношения [10, 14]:

$$(2R_{CNT})^3 = \frac{\pi r_{CNT}^2 L_{CNT}}{\varphi_n}, \quad (1)$$

где r_{CNT} и L_{CNT} – радиус и длина углеродной нанотрубки соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, оцениваемое согласно следующей простой формуле [6]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя соответственно. Для МУНТ величина $\rho_n = 1500$ кг/м³ [15].

Далее можно определить эффективную (реальную) фрактальную размерность поверхности кольцеобразных формирований МУНТ d_{sur} с помощью следующего уравнения [16]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 130\varphi_n \left[1 - (d - d_{sur})^{1/1.7} \right], \quad (3)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отно-

шение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d = 3$).

На рис. 1 приведена зависимость фрактальной размерности d_{sur} поверхности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок от радиуса указанных формирований R_{CNT} для нанокompозитов ЭП/МУНТ. Как следует из графика рис. 1, наблюдается линейное снижение d_{sur} по мере уменьшения R_{CNT} , т. е. по мере усиления агрегации МУНТ [9]. Величина $d_{sur} = 2.0$, определяющая гладкую евклидову поверхность агрегатов МУНТ, достигается при некотором конечном значении $R_{CNT} \gg 0.13$ мкм. Последний результат ожидался, поскольку условие $R_{CNT} = 0$ физически нереально и минимальное значение R_{CNT} не может быть меньше двух наружных диаметров нанотрубки, т. е. в рассматриваемом случае 0.10 мкм. Аналитически представленную на рис. 1 зависимость $d_{sur}(R_{CNT})$ можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$d_{sur} = 2 + 1,6(R_{CNT} - 0,13), \tag{4}$$

где величина R_{CNT} задается в мкм.

Отметим, что величина d_{sur} для отдельных прямолинейных углеродных нанотрубок составляет ~ 2.85 . Из уравнения (4) следует, что такая максимальная величина d_{sur} достигается для нанотрубок с $R_{CNT} > 0.66$ мкм. Авторы [17] обнаружили существенное изменение свойств нанокompозитов эпоксиполимер/однослойные углеродные нанотрубки при переходе кольцеобразных формирований этих нанотрубок от «замкнутых» к «открытым». Последний тип структуры подразумевает нанотрубку в форме дуги, а первый можно аппроксимировать кольцом. Очевидно, что границу R_{CNT}^{cr} между этими типами структуры кольцеобразных формирований можно определить чисто геометрически из уравнения [17]:

$$R_{CNT}^{cr} = \frac{L_{CNT}}{2\pi}. \tag{5}$$

Для максимальной длины МУНТ в рассматриваемых нанокompозитах $L_{CNT} = 3$ мкм величина $R_{CNT}^{cr} \approx 0.48$ мкм, что достаточно близко к указанному выше значению $R_{CNT} \approx 0.66$ мкм, при котором реализуется условие $d_{sur} = 2.85$. Это означает, что максимально возможная для углеродных нанотрубок величина $d_{sur} = 2.85$ реализуется только для полностью «открытых» кольцеобразных формирований МУНТ, т. е. при условии $R_{CNT} > R_{CNT}^{cr}$ [17].

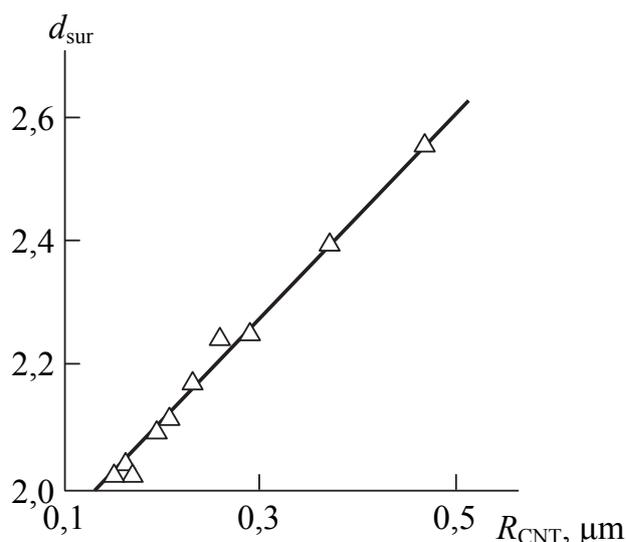


Рис. 1. Зависимость размерности поверхности кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок d_{sur} от их радиуса R_{CNT} для нанокompозитов ЭП/МУНТ

Уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель можно оценить количественно с помощью безразмерного параметра b_a , который позволяет также и качественную градацию указанного уровня. Так, условие $b_a = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, $b_a = 1.0$ определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий $b_a > 1.0$ указывает на реализацию эффекта наноадгезии [6]. Определить величину b_a можно с помощью следующего перколяционно-го соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,85b_a \phi_n)^{1,7}. \tag{6}$$

На рис. 2 приведена зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_a , от фрактальной размерности d_{sur} поверхности агрегатов МУНТ для рассматриваемых нанокompозитов. Как можно видеть, наблюдается линейный рост b_a по мере увеличения d_{sur} , что аналитически можно описать следующим уравнением:

$$b_a = 1 + 11,2(d_{sur} - 2). \tag{7}$$

Уравнение (7) позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, эффект наноадгезии ($b_a > 1.0$) может быть реализован только для агрегатов нанонаполнителя с фрактальной поверхностью, т. е. для $d_{sur} > 2$. При $d_{sur} = 2.0$, т. е. гладкой евклидовой поверхности нанонаполнителя,

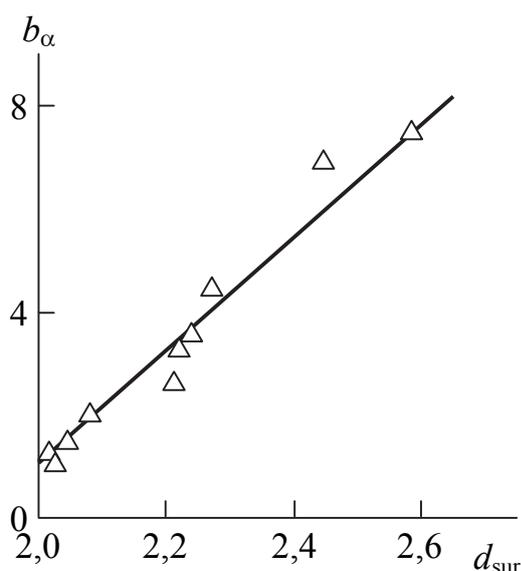


Рис. 2. Зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемой параметром b_α , от размерности поверхности кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок d_{sur} для нанокомпозитов ЭП/МУНТ

$b_\alpha = 1.0$, что означает совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию. Во-вторых, из сочетания уравнений (6) и (7) следует очень сильное влияние уровня межфазной адгезии, а точнее, наноадгезии на свойства нанокомпозитов. Так, при условии $b_\alpha = 1.0$ (совершенная адгезия) и максимальном для рассматриваемых нанокомпозитов значении $\varphi_n = 0.0667$ величина $E_n/E_m = 1.65$, что близко к экспериментальной величине 1.74, и величина E_n в этом случае при $E_m = 3.11$ ГПа составляет 5.2 ГПа. Если при указанной величине φ_n реализуется максимальное значение $d_{sur} = 2.85$, то согласно уравнению (7) получим $b_\alpha = 10.5$. Из уравнения (6) следует, что в последнем случае $E_n/E_m = 36.6$ или $E_n = 113.9$ ГПа. Таким образом, переход от совершенной адгезии к максимально возможному для рассматриваемых нанокомпозитов уровню наноадгезии ($b_\alpha = 10.5$) позволяет увеличение модуля упругости нанокомпозитов в примерно 22 раза.

4. Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что размерность поверхности агрегатов (кольцеобразных формирований) углеродных нанотрубок контролируется их радиусом, т. е. степенью агрегации. Номинальная размерность указанной поверхности может быть достигнута только для «открытых» кольцеобразных формирований. Эффект нано-

адгезии, сильно влияющий на свойства нанокомпозитов, может быть реализован только в случае фрактальных поверхностей, а для гладкой евклидовой поверхности нанонаполнителя реализуется совершенная (по Кернеру) межфазная адгезия. Достижение эффекта наноадгезии в полимерных нанокомпозитах открывает большие возможности улучшения их свойств.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 2006;39(16): 5194–5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
2. Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006;44(6): 1624–1652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>
3. Coleman J. N., Cadek M., Ryan K. P., Fonseca A., Nady J. B., Blau W. J., Ferreira M. S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial regions. Experiment and modeling. *Polymer*. 2006;47(23): 8556–8561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.10.014>
4. Yang K., Gu M., Guo Y., Pan X., Mu G. Effect of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon*. 2009;47(7): 1723–1737. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.029>
5. Supova M., Martynkova G. S., Barabashova K. Effect of nanofiller dispersion in polymer matrices: a review. *Science of Advanced Materials*. 2011;3(1): 1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
6. Mikitaev A. K., Kozlov G. V., Zaikov G. E. *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008; 319 p.
7. Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 2010;43(16): 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>
8. Schaefer D. W., Justice R. S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007;40(24): 8501–8517. <https://doi.org/10.1021/ma070356w>

9. Алтуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Характеристики нанонаполнителя и межфазных областей в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 471–477. (In Russ., abstract in Eng.). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2358>

10. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites. *Journal of Materials Science Letters*. 1989;8(2): 102–103. <https://doi.org/10.1007/BF00720265>

11. Schaefer D. W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orlor E. B. Carbon nanofibre reinforcement of soft materials. *Soft Matter*. 2008;4(10): 2071–2078. <https://doi.org/10.1039/b805314f>

12. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Theoretical basis for designing high-modulus polymer fibers and nanocomposites based on them. *Fibre Chemistry*. 2021;53(1): 46–49. <https://doi.org/10.1007/s10692-021-10237-7>

13. Omid M., Rokni D. T., Milani A. S., Seethaler R. J., Arasteh R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures. *Carbon*. 2010;48(11): 3218–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.007>

14. Козлов Г. В., Магомедов Г. М., Магомедов Г. М., Долбин И. В. Структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 223–228. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3433>

15. Thostenson E. T., Chou T.-W. Processing-structure-multi-functional properties relationship in carbon nanotube/epoxy composites. *Carbon*. 2006;44(12): 3022–3029. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.014>

16. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Effect of the surface structure of a 2D Nanofiller on the elastic modulus of polymer nanocomposites. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019;13(4): 766–770. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040268>

17. Kozlov G. V., Dolbin I. V. Interrelation between elastic moduli of filler and polymethyl methacrylate-carbon nanotube nanocomposites. *Glass Physics and Chemistry*. 2019;45(4): 277–280. <https://doi.org/10.1134/S1087659619040060>

Информация об авторах

Козлов Георгий Владимирович, с. н. с., Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (Нальчик, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9503-9113>
i_dolbin@mail.ru

Долбин Игорь Викторович, к. х. н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова (Нальчик, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9148-2831>
i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2022; одобрена после рецензирования 28.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.186:691.542

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9855>

Структурно-феноменологический анализ взаимосвязи показателей микроструктуры и свойств затвердевших цементных систем

А. А. Леденев^{1✉}, В. Т. Перцев², О. Б. Рудаков², С. М. Усачев²

¹Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж), ул. Ст. Большевиков, 54а, Воронеж 394064, Российская Федерация

²Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж 394026, Российская Федерация

Аннотация

Изучение химических и физических процессов твердения полидисперсных цементных систем до сих пор основано преимущественно на эмпирических подходах. Феноменологический анализ взаимосвязи структурных показателей затвердевших цементных систем на микроуровне с их физико-механическими свойствами предложен как один из научно-практических подходов к управлению физико-химическими процессами структурообразования бетонов с заданными свойствами. Для оценки структурных изменений при варьировании состава цементных систем может быть использовано сопоставление количественных показателей микроструктуры цементного камня и его функциональных свойств. Целью работы является получение количественных данных структурно-феноменологического анализа затвердевших цементных систем для установления взаимосвязи показателей микроструктуры с их физико-механическими свойствами.

Для анализа структуры цементных систем реализованы методы, основанные на положениях фрактальной геометрии и теории протекания (перколяции), с привлечением современных методов моделирования, а также сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Для количественной оценки микроструктуры цементного камня, полученного без добавки и с органоминеральной добавкой, применили показатель фрактальности D и показатель микрошероховатости S , которые были сопоставлены со свойствами цементного камня, определенными в ходе стандартных физико-механических испытаний.

Расчет показателей микроструктуры и определение оптимального содержания компонентов органоминеральной добавки позволили расширить представления о фрактально-кластерном механизме самоорганизации цементных систем с учетом топологии распределения частиц. Показано, что между показателями D , S , прочностью на сжатие и плотностью цементного камня существует определенная взаимосвязь, а именно, более высокий параметр фрактальности и сравнительно низкий уровень микрошероховатости являются признаками материала с улучшенными физико-механическими свойствами. Наблюдения за трендами изменения величин D и S могут использоваться для управления процессами структурообразования цементных систем.

Ключевые слова: полидисперсные цементные системы, фрактально-кластерные микроструктуры, электронная микроскопия, фрактальность, микрошероховатость, физико-механические свойства

Благодарности: экспериментальные исследования проводили на базе Центра коллективного пользования им. проф. Ю. М. Борисова Воронежского государственного технического университета, который частично поддерживается Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, Проект № 2021-2296-512-0001-060.

Для цитирования: Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б., Усачев С. М. Структурно-феноменологический анализ взаимосвязи показателей микроструктуры и свойств затвердевших цементных систем. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 326–334. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9855>

✉ Леденев Андрей Александрович, e-mail: ledenoff@mail.ru

© Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б., Усачев С. М., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Ledenev A. A., Pertsev V. T., Rudakov O. B., Usachev S. M. Structural-phenomenological analysis of interrelation of microstructure indexes and properties of set cement systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 326–334. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9855>

1. Введение

Под феноменологической теорией в самом общем представлении понимают формулировку закономерностей, определяющих взаимосвязь между различными наблюдениями явлений (феноменов) в соответствии с фундаментальной теорией, но непосредственно из этой теории не следующих. В естественнонаучном плане феноменологический анализ – это подход, при котором проводится процедура соотнесения различных сторон и компонентов феномена с целью установления формы и структуры, видов и типов проявления и функционирования, в аспекте связей с другими явлениями и взаимного влияния их друг на друга. Для строительного материаловедения дальнейшие исследования, направленные на совершенствование методологических подходов анализа и оценки параметров структуры материалов и установление их взаимосвязи с физико-химическими показателями, характеризующими функциональные свойства формирующихся систем, представляют собой важные фундаментальные задачи. Развитие представлений о структурообразовании сложных полидисперсных гетерогенных систем, которыми является затвердевший цементный камень, может быть реализовано комплексно на основе системного структурно-феноменологического подхода. Структурно-феноменологический подход предусматривает отображение взаимосвязи между явлениями и их физико-механическими свойствами, а также комплексный микроскопический анализ количественных показателей структуры. Это позволяет установить механизмы взаимодействия компонентов цементных систем и влияния их на физико-химические процессы структурообразования, протекающие на микроуровне.

Актуальность реализации структурно-феноменологического подхода связана с широким применением органоминеральных добавок (ОМД) для получения цементных бетонов с улучшенными физико-техническими показателями на основе многокомпонентных высокодисперсных смесей [1–18]. Однако вопросы управления процессами структурообразования цементных систем изучены недостаточно. Разрабатываемые цементные системы с ОМД существенно отличаются от традиционных бето-

нов по структурной топологии. Как известно, в процессах твердения в результате химического, физического межмолекулярного, межчастичного и межфазного взаимодействия компонентов цементных систем в твердой фазе формируется неоднородная агрегированная фрактально-кластерная структура. В микрообъеме затвердевшего цементного камня сформированная кристаллогидратная структура является ключевым элементом, определяющим свойства всей системы в целом [19–22]. При этом на формирование микроструктуры оказывает влияние свойства поверхности минеральных составляющих, степень дисперсности, что проявляется в анизотропии цементных систем, их фрактально-кластерной неоднородности [20–23].

Задачи изучения процессов структурообразования дисперсно-неупорядоченных фрактально-кластерных систем на микроуровне могут быть успешно реализованы на основе развития положений фрактальной геометрии, статистической физики, теории протекания (теории перколяции) с привлечением современных численных и компьютерных моделей, физико-химических методов исследований. Одними из доступных методов исследования микроструктуры твердых тел являются электронная и атомно-силовая микроскопия. В данном случае представляется эффективным применение количественных показателей фрактальной размерности (фрактальности), микрошероховатости, которые позволяют оценить степень однородности и упорядоченности сложных фрактально-кластерных объектов на микроуровне [24–29].

Таким образом, развитие структурно-феноменологического подхода к анализу и оценке формирующихся систем на микроуровне, на наш взгляд, является одним из важнейших аспектов управления процессами структурообразования и направленного регулирования свойств цементных систем. Получение новых научных знаний в данном направлении дает возможность расширить представления о механизме взаимодействия компонентов различной физико-химической природы и их влияния на микроструктуру цементных бетонов. Это позволит стать заделом для дальнейшего совершенствования составов и технологии бетонов с улучшенными функциональными характеристиками, а также

базисом для разработки композитов с уникальными свойствами.

Целью работы является получение количественных данных структурно-феноменологического анализа затвердевших цементных систем для установления взаимосвязи показателей микроструктуры с их физико-механическими свойствами.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследований являлись модельные и затвердевшие цементные системы – цементные камни с добавкой и без добавки ОМД. Исследовали характеристики микроструктуры и физико-механические свойства затвердевшей цементной системы. Для сравнительного анализа готовили две серии образцов размером 2.0×2.0×2.0 см: 1) контрольный состав – цементный камень без добавок; 2) цементный камень композиционной системы с комплексной добавкой ОМД – «портландцемент + ОМД». Для этих целей использовали портландцемент класса ЦЕМ I 42,5Н с величиной удельной площади поверхности 3000 см²/г, плотностью частиц 3.1 г/см³. Минералогический состав портландцемента (масс. %): 3CaO·SiO₂ – 68.98; 3CaO·SiO₂ – 10.87; 3CaO·Al₂O₃ – 8.77; 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ – 11.38. В качестве составляющих ОМД применяли сырьевые материалы, показавшие высокую эффективность по результатам предварительных исследований [21–23]. Химической составляющей ОМД являлась пластифицирующая добавка на основе поликарбоксилатов «Melflux 2651F», дозировка составляла 0.8 % от массы цемента. Минеральным компонентом ОМД являлся тонкодисперсный кварцевый песок дисперсностью 7000 см²/г с содержанием SiO₂ 97 %, плотностью частиц 2.6 г/см³, дозировкой 5, 10, 15, 20 % от массы цемента.

Введение предварительно подготовленной комплексной добавки ОМД в состав цементной системы осуществляли в сухом виде. Содержание воды в исследуемых системах подбирали, исходя из постоянной реологической характеристики, количественно оцениваемой по показателю расплыва конуса, который составлял 13–15 см [21–23].

Технические испытания образцов по прочности на сжатие (МПа) и средней плотности (г/см³) проводили по ГОСТ 30744–2001 «Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка». После испытаний из разрушенных образцов цементного камня путем механи-

ческого шлифования готовили пробы для анализа их структурных характеристик. Размер исследуемых образцов составлял 5×5×2 мм.

Аналитическую оценку показателей микроструктуры цементной системы, включающей ОМД с различной дозировкой тонкодисперсного кварцевого песка, проводили методами численного и компьютерного моделирования на основе представлений, изложенных в теории протекания (перколяции) [22, 29]. Для исследуемых систем применяли понятия протекания по касающимся и по перекрывающимся сферам, которыми являлись модели частиц твердой фазы микронаполнителя – тонкодисперсного кварцевого песка и цемента. В ходе расчета оценивали количественное соотношение (по объему), которое характеризует долю микронаполнителя, определяющую процессы формирования структуры и свойства цементной системы по формуле:

$$V = \frac{N\pi d^3}{6}, \quad (1)$$

где V – объемное содержание сфер (моделей частиц твердой фазы микронаполнителя); N – число сфер (моделей частиц твердой фазы микронаполнителя); d – диаметр сферы (модели частиц твердой фазы).

Также в ходе анализа структурных характеристик цементной системы рассчитывали соотношение частиц микронаполнителя к частицам цемента по формуле:

$$C = \frac{n_{mk}}{n_c}, \quad (2)$$

где n_{mk} , n_c – концентрации (счетные) частиц микронаполнителя и цемента, которые рассчитывали по формулам:

$$n_{mk} = \frac{6m_{mk}}{\pi d_{mk}^3 \rho_{mk}}, \quad (3)$$

$$n_c = \frac{6m_c}{\pi d_c^3 \rho_c}, \quad (4)$$

где m_{mk} , m_c – доля частиц микронаполнителя и цемента (по массе); d_{mk} , d_c – средний диаметр частиц микронаполнителя и цемента; ρ_{mk} , ρ_c – плотность частиц микронаполнителя и цемента.

Визуализацию и геометрическое моделирование частиц в исследуемой двухкомпонентной цементной системе проводили в компьютерной программной среде Unity3d. В программе создавались сферы, являющиеся моделями частиц

твердой фазы, вводились расчетные значения характеристик компонентов, на основании которых рассчитывались параметры структуры и визуализировалась ее модель [22].

Анализ сформированной структуры затвердевшей цементной системы на микроуровне проводили с использованием двух методов физико-химических исследований: сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. С применением метода сканирующей микроскопии на установке Scanning Electron Microscope «Jeol jsm-6380LV» были получены микрофотографии поверхности структуры с разрешением 5 нм при увеличении в 2000 раз. Полученные электронные изображения использовали для фрактального анализа микроструктуры. Количественное определение показателя фрактальной размерности D осуществляли методом островов среза в программном комплексе Fractall.Stat 3.1 [24]. Для реализации данного метода цифровое изображение поверхности микроструктуры, полученное на электронном микроскопе в градациях серого, преобразовывалось в черно-белое, при этом регулировали яркость и контрастность в программе Paint.NET. Преобразованное изображение загружали в компьютерную программу Fractall.Stat 3.1, в которой изображение структуры последовательно разбивалось на фрагменты (островки) и рассчитывались площадь плотных зон A и периметр P для каждого выделенного фрагмента. Показатель фрактальной размерности рассчитывался как тангенс угла наклона зависимости периметра плотных зон P от их площади A , построенной в двойных логарифмических координатах. Для обеспечения корректности и достоверности полученных данных количество фрагментов изображения структуры составляло более 10. Пример графического отображения результатов расчета фрактальной размерности приведен на рис. 1.

Методом атомно-силовой микроскопии на установке «NanoEducator» получали изображения трехмерной топологии и определяли по максимальному пику трехмерного изображения (по оси z) показатель микрошероховатости поверхности S (нм). Размер участка сканирования для получения изображения составлял 9×9 мкм.

3. Результаты и обсуждение

В ходе физико-механических испытаний установили, что затвердевшая цементная система с комплексной добавкой ОМД прогнозируемо

обладает значительно более высокими показателями физико-механических свойств (табл. 1), чем без добавки. Полученные результаты являются следствием активного влияния органической и минеральной составляющих комплексной добавки ОМД на формирование микроструктуры цементного камня. Механизм действия органической составляющей «Melflux 2651F» на основе поликарбоксилатов проявляется в пластификации и модифицировании цементной системы за счет эффекта «стерического» отталкивания обводненных частиц твердой фазы при адсорбции поверхностно-активного вещества [21, 23]. Действие минерального компонента ОМД – тонкодисперсного кварцевого песка, проявляется в модифицировании структуры цементной системы за счет наличия на аморфизированной поверхности частиц SiO_2 полярных силанольных групп, способных химически участвовать в процессе гидратационного твердения [23].

Также влияние оказывает физический фактор межчастичного взаимодействия, проявляющийся в переформировании структуры цементного камня на микроуровне при введении ОМД с различным содержанием молотого кварцевого песка [22]. Согласно модельным представлениям теории протекания (перколяции) топологическое распределение частиц микронаполнителя, соответствующее формированию перколяционного «бесконечного» фрактального кластера, будет определять свойства всей цемент-

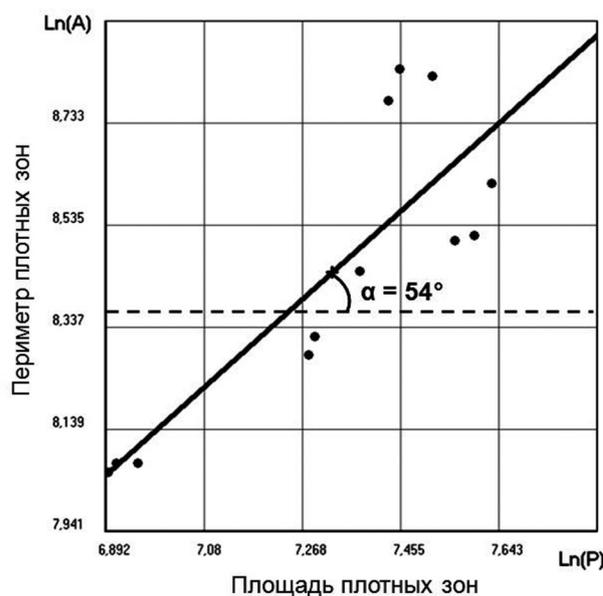


Рис. 1. Пример графического отображения результатов расчета по определению фрактальной размерности в программе Fractall.Stat 3.1 [24]

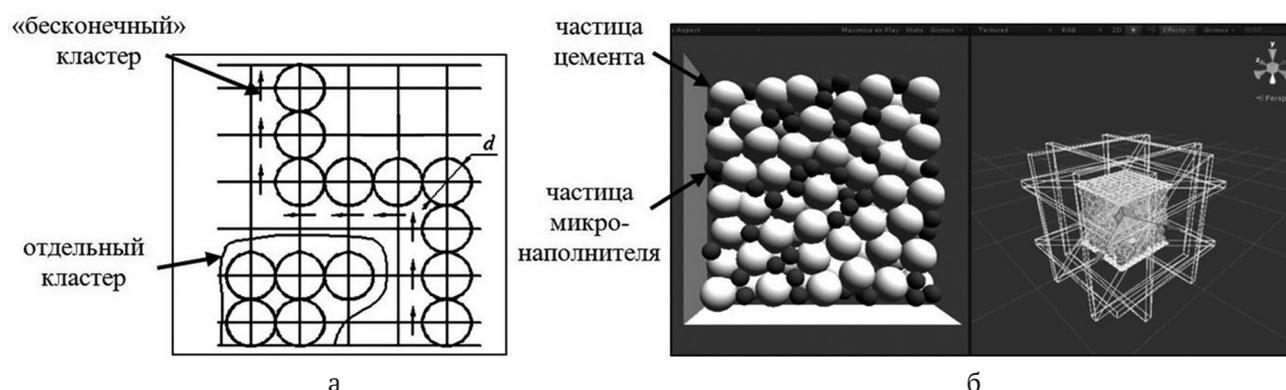
Таблица 1. Влияние ОМД с различным содержанием молотого кварцевого песка на физико-механические свойства затвердевшей цементной системы

Цементная система	Содержание компонентов системы			Физико-механические свойства	
	массовое содержание молотого песка, %	объемное содержание молотого песка, V	соотношение компонентов в системе, C	прочность на сжатие, МПа	плотность, $г/см^3$
с комплексной добавкой ОМД	5	0.054	0.47	114	2.26
	10	0.104	0.99	135	2.28
	15	0.149	1.57	121	2.26
	20	0.189	2.23	103	2.25
без добавок	–	–	–	57	2.07

ной системы в целом (рис. 2а) [22, 29]. Экспериментально установлено, что наибольшими показателями прочности и плотности обладают цементные системы с объемным содержанием молотого кварцевого песка $V \approx 0.1–0.15$ (см. табл. 1). Сходимость полученных экспериментальных значений и ранее вычисленных для наполненных композитов оптимальных показателей $V \approx 0.076–0.16$ подтверждает кластерный механизм агрегирования частиц твердой фазы и возможность топологического анализа структуры с применением методов теории протекания [22]. Показано, что для структуры с содержанием молотого кварцевого песка 10 % при $V \approx 0.1$ соотношение компонентов в системе составляет $C \approx 1$ (см. табл. 1). Фрагмент визуализации и геометрического моделирования частиц при данных структурных характеристиках цементной системы, проведенной в компьютерной среде Unity3d, представлен на рис. 2б. По-видимому, в реальных условиях топологическое распределение агрегированного микронаполнителя предусматривает его размещение в пустотах

и между частицами цемента, что способствует уплотнению цементной системы. Полученные расчетные значения и представленные модели характеризуют оптимальное содержание компонентов ОМД с точки зрения формирования микроструктуры и улучшения физико-механических свойств наполненной цементной системы.

Анализ изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, позволил визуально установить качественное изменение микроструктуры цементной системы, формирующейся при гидратационном твердении (рис. 3). Для цементной системы, включающей комплексную добавку ОМД, отличительной особенностью является формирование более однородной и пространственно упорядоченной микроструктуры, включающей плотные кристаллические новообразования (рис. 3а). В свою очередь микроструктура затвердевшей цементной системы без добавок характеризуется менее однородным распределением твердой фазы с наличием структурных элементов пустотности – «темные» зоны (рис. 3б).


Рис. 2. Плоская схематичная модель, описывающая протекание «бесконечного» кластера (а) и геометрическая визуализация модели структуры цементной системы с микронаполнителем в программе Unity3d (б) [22]

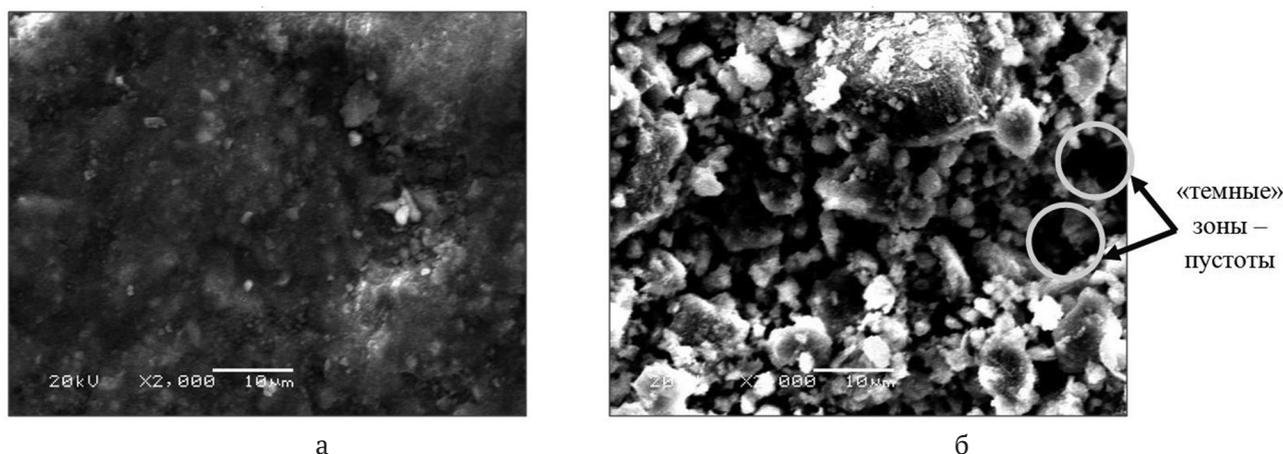


Рис. 3. Изображения микроструктуры затвердевшей цементной системы, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа ($\times 2000$): а) цементная система с добавкой ОМД; б) цементная система без добавок

Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа изображения структуры обрабатывались для количественной оценки методами фрактального анализа (рис. 4). Установлено, что для более однородной и упорядоченной микроструктуры, сформированной в системе с комплексной добавкой ОМД, показатель фрактальности выше $D = 1.85$ (рис. 4а) по сравнению с показателем для структуры без добавок – $D = 1.43$ (рис. 4б). Увеличение показателя фрактальности количественно характеризует геометрическое перестроение сформированной микроструктуры и соотносится с прочностными показателями и плотностью цементного камня (табл. 2). В частности, чем выше показатель фрактальности, а его значение ближе к $D = 2$, тем более равномерно распределены плотные эле-

менты (участки) в пространстве микроструктуры системы, соответственно формируемая система цементного камня является более плотной и прочной.

В ходе анализа микроструктуры на атомно-силовом микроскопе также просматривается взаимосвязь показателя микрошероховатости S с физико-механическими свойствами систем (рис. 5, см. табл. 2). Установлено, что более плотная и прочная цементная система с добавкой ОМД характеризуется более однородным и упорядоченным рельефом поверхности (рис. 5а). Для менее однородной структуры цементной системы без добавок характерен сложный рельеф поверхности с большим количеством выступов и более высоким значением микрошероховатости (рис. 5б).

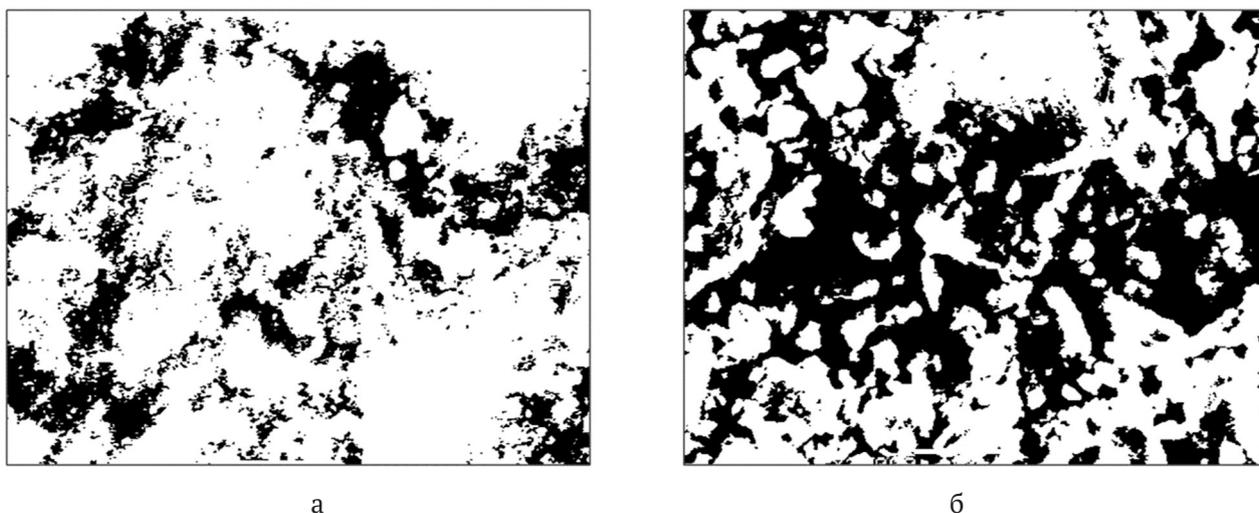
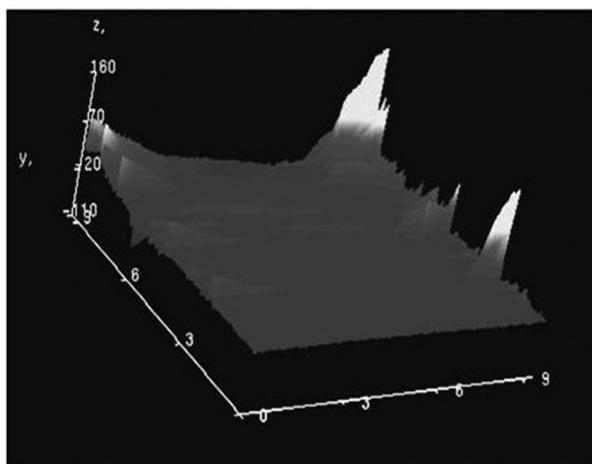


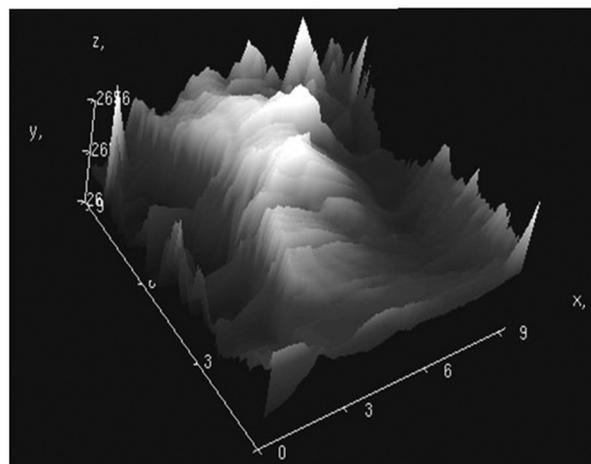
Рис. 4. Обработанные изображения микроструктуры затвердевшей цементной системы: а) цементная система с добавкой ОМД ($D = 1.85$); б) цементная система без добавок ($D = 1.43$)

Таблица 2. Показатели физико-механических свойств и показатели микроструктуры затвердевшей цементной системы

Цементная система	Физико-механические свойства		Показатели микроструктуры	
	прочность на сжатие, МПа	плотность, г/см ³	фрактальность, D	микрошероховатость, S , нм
с комплексной добавкой ОМД	135	2.28	1.85	160
без добавок	57	2.07	1.43	2656



а



б

Рис. 5. Изображения микроструктуры поверхности затвердевшей цементной системы, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (размерность x, y – мкм, z – нм): а) цементная система с добавкой ОМД ($S = 160$ нм); б) цементная система без добавок ($S = 2656$ нм)

4. Выводы

Структурно-феноменологический подход к анализу и оценке формирующихся цементных систем позволил расширить представления о фрактально-кластерном механизме их структурообразования. В ходе сопоставления количественных данных моделирования топологии распределения частиц, а также показателей фрактальной геометрии электронных изображений с параметрами микрорельефа и физико-механическими свойствами установлена взаимосвязь показателей микроструктуры со свойствами цементных систем. Разработанная методология может быть полезна для дальнейшего изучения факторов управления процессами структурообразования и регулирования свойств цементных систем.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных

отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Каприелов С. С., Шейнфельд А. В., Дондуков В. Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов. *Строительные материалы*. 2017;11. 4–10. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-754-11-4-10>
- Управление процессами технологии, структурой и свойствами бетонов* / под. ред. Е. М. Чернышова, Е. И. Шमितько. Воронеж: ВГАСУ; 2002. 344 с.
- Тараканов О. В., Акчурин Т. К., Утюгова Е. С. Эффективность применения комплексных органоминеральных добавок для бетонов. *Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура*. 2020;1(78): 174–181. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42737922>
- Лесовик В. С., Федюк Р. С. Композиты нового поколения для специальных сооружений. *Строительные материалы*. 2021;3: 9–17. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-789-3-9-17>
- Нелюбова В. В., Усиков С. А., Строкова В. В., Нецвет Д. Д. Состав и свойства самоуплотняющегося бетона с использованием комплекса модифи-

- каторов. *Строительные материалы*. 2021;12: 48–54. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-798-12-48-54>
6. Свинцов А. П., Аббас Абдулхуссейн Абд Нур, Абдель-Сатер Аббас, Сорокин А. Н. Влияние наномодифицированной добавки на подвижность бетонных смесей. *Строительные материалы*. 2020;7: 54–59. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-782-7-54-59>
7. Ахвердиева Т. А., Джафаров Р. Влияние тонкомолотых минеральных добавок на свойства бетона. *Строительные материалы*. 2019;3: 73–76. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-768-3-73-76>
8. Баженов Ю. М., Булгаков Б. И., Нго Суан Хунг. Гидротехнический бетон с органоминеральной добавкой. *Строительное материаловедение: настоящее и будущее: Сборник материалов I Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого-материаловеда, академика РААСН Ю. М. Баженова, 1–2 октября 2020, Москва*. М.: ФГБОУ ВО «НИУ МГСУ»; 2020. с. 114–117.
9. Pan G., Li P., Chen L., Li G. A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components. *Construction and Building Materials*. 2019;224: 1069–1080. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.060>
10. Zhang S., Qiao W.-G., Chen P.-C., Xi K. Rheological and mechanical properties of microfinesement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2019;212: 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.314>
11. Hedayatinia F., Delnavaz M., Emamzadeh S. S. Rheological properties, compressive strength and life cycle assessment of self-compacting concrete containing natural pumice pozzolan. *Construction and Building Materials*. 2019;206: 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.059>
12. Li Z., Cao G. Rheological behaviors and model of fresh concrete in vibrated state. *Cement and Concrete Research*. 2019;120: 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.020>
13. Choi B. I., Kim J. H., Shin, T. Y. Rheological model selection and a general model for evaluating the viscosity and microstructure of a highly concentrated cement suspension. *Cement and Concrete Research*. 2019;123: 105775. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.020>
14. Alatawna Amr, Birenboim Matan, Nadiv Roey, Buzaglo Matat, Peretz-Damari Sivan, Peled Alva, Regev Oren, Sripada Raghu. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites. *Construction and Building Materials*. 2020;232: 117141. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117141>
15. Svintsov A. P., Shchesnyak E. L., Galishnikova V. V., Fediuk R. S., Stashevskaya N. A. Effect of nano-modified additives on properties of concrete mixtures during winter season. *Construction and Building Materials*. 2020;237: 117527. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117527>
16. Chintalapudi K., Pannem R. M. R. An intense review on the performance of graphene oxide and reduced graphene oxide in an admixed cement system. *Construction and Building Materials*. 2020;259: 120598. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120598>
17. Zhu H., Gou H., Zhou H., Jiang Z. Microscopic analysis of nano-modified fly ash by fluidized bed reactor-vapor deposition. *Construction and Building Materials*. 2020;260: 120434. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120434>
18. Li D., Wang D., Ren C., Rui Y. Investigation of rheological properties of fresh cement paste containing ultrafine circulating fluidized bed fly ash. *Construction and Building Materials*. 2018;188: 1007–1013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.186>
19. Смирнов В. А., Королев Е. В. Иерархическое моделирование строительных материалов как дисперсных систем: специализированная программа реализации. *Строительные материалы*. 2019;1–2: 43–53. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-767-1-43-53>
20. Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б., Барабаш Д. Е. Развитие представлений о реологическом поведении строительных смесей с учетом фрактально-кластерных процессов при их структурообразовании. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 473–480. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3059>
21. Перцев В. Т., Халилбеков Я. З., Леденев А. А., Перова Н. С. Состав и технология комплексных добавок для бетона на основе промышленных отходов. *Цемент и его применение*. 2019;3: 98–101. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=39321673>
22. Леденев А. А., Перцев В. Т. Моделирование и оценка структурных характеристик цементного камня, модифицированного микронаполнителями. *Строительное материаловедение: настоящее и будущее: Сборник материалов I Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию выдающегося ученого-материаловеда, академика РААСН Ю. М. Баженова, 1–2 октября 2020, Москва*. М.: ФГБОУ ВО «НИУ МГСУ»; 2020. с. 59–64.
23. Леденев А. А., Козодаев С. П., Перцев В. Т., Баранов Е. В., Загоруйко Т. В., Внуков Д. Н. Механизмы действия различных видов органоминеральных добавок в цементной системе. *Вестник*

БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021;9: 8–19. <https://doi.org/10.34031/2071-7318-2021-6-9-8-19>

24. Головинский П. А., Ушаков И. И. Теория фрактального роста трещин и сопутствующая акустическая эмиссия. *Сборник тезисов ФиПС*. М.: Интерконтакт-наука; 1999. с. 20–24.

25. Яблоков М. Ю. Определение фрактальной размерности на основе анализа изображений. *Журнал физической химии*. 1999;2: 73.

26. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований; 2002. 656 с.

27. Королев Е. В., Гришина А. Н., Айзенштадт А. М. Анализ структурообразования композиций с использованием фрактальной размерности. *Строительные материалы*. 2020;9: 54–61. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-784-9-54-61>

28. Кривоносова Е. А., Рудакова О. А., Встовский Г. В. Мультифрактальный анализ структурного состава зоны термического влияния сталей с карбонитридным упрочнением. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010;6(76): 26–30. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14992942>

29. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС; 2002. 112 с.

Информация об авторах

Леденев Андрей Александрович, к. т. н., с. н. с., Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж) (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2493-8952>
ledenoff@mail.ru

Перцев Виктор Тихонович, д. т. н., профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8882-4930>
perec_v@mail.ru

Рудаков Олег Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>
robi57@mail.ru

Усачев Сергей Михайлович, к. т. н., доцент, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3856-187X>
sergey.usa4ev@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2022; одобрена после рецензирования 20.05.2022; принята к публикации 15.06.2022; опубликована онлайн 25.09.2022



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546 (711.681.682.24)

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>Фазовые равновесия в системе $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ Ф. М. Мамедов¹✉, С. З. Имамалиева¹, Я. И. Джафаров², И. Б. Бахтиярлы¹, М. Б. Бабанлы¹¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан²Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку AZ- 1148, Азербайджан

Аннотация

Семейство соединений с общей формулой AB_2X_4 (A – Mn, Fe, Co, Ni; B – Ga, In, Sb, Bi; X – S, Se, Te) и сложные фазы переменного состава на их основе относятся к перспективным функциональным материалам, проявляющим термоэлектрические, фотоэлектрические, оптические и магнитные свойства. В данной работе продолжено исследование многокомпонентных систем на основе халькогенидов переходных металлов и представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа.

На основании экспериментальных результатов построены политермические сечения $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$ и $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-[A]$ ([A] – двухфазный сплав боковой системы $2\text{MnTe}-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ состава 50 мол. % MnIn_2Te_4), изотермическое сечение при 800 К фазовой диаграммы и проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что ликвидус состоит из полей первичной кристаллизации 4 фаз: 1 – Mn-ht; 2 – фазы на основе различных модификаций MnTe; 3 – γ_1 ; 4 – γ_2 . Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

На основе тройных (MnGa_2Te_4 , MnIn_2Te_4) соединений выявлены широкие области твердых растворов, представляющие интерес как магнитные материалы.

Ключевые слова: теллурид марганца-галлия, теллурид марганца-индия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы, магнитные материалы

Источник финансирования: работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан), Международного физического центра Доноestia (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики – грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

Для цитирования: Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>

For citation: Mammadov F. M. Imamaliyeva S. Z., Jafarov Ya. I., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>

✉ Фаик Мамедага Мамедов, e-mail: faikmammadov@mail.ru

© Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б., 2022



1. Введение

Семейство соединений с общей формулой AB₂X₄ (A – Mn, Fe, Co, Ni; B – Ga, In, Sb, Bi; X – S, Se, Te) [1–8] и сложные фазы переменного состава на их основе [9–12] вызывает значительный интерес в последние три десятилетия. Эти магнитные соединения, содержащие три катиона металла вокруг каждой позиции аниона, в то время как четвертая пустая позиция образует упорядоченный массив вакансий, могут существовать в различных кристаллических структурах и демонстрируют ряд физических и химических свойств, связанных с кристаллографически упорядоченным массивом этих вакансий. Кроме того, наличие в этих соединениях магнитных ионов Fe⁺² и Mn⁺² делает их очень интересными с точки зрения их магнитооптических свойств. Согласно результатам работ [1–6], эти соединения проявляют термоэлектрические, фотоэлектрические и оптические свойства.

Исследования последних лет показали что, некоторые слоистые соединения типа AB₂X₄ обладают свойствами магнитного и топологического изолятора [13–24]. Подобное сочетание магнитных и топологических свойств потенциально приводит к развитию многофункциональных электронных и спинтронных компонентов, обещающих улучшение энергоэффективности и вычислительных возможностей.

Вышеизложенное показывает актуальность исследований, направленных на получение и изучение свойств твердых растворов на основе соединений типа AB₂X₄.

Поиск и разработка методов направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов базируются на надежных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах [25–27].

В представленной статье продолжено исследование многокомпонентных систем на основе

халькогенидов переходных металлов [28–31] и представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄.

1.1. Исходные соединения

Результаты исследования исходных бинарного и тройных соединения исследуемой системы представлены в ряде работ [32–35]. Теллурид MnTe плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при 1425 К. Этому соединению присущи несколько полиморфных переходов [32, 33]. Кристаллографические параметры различных модификаций этого соединения представлены в табл. 1.

Два других соединения этой системы – MnGa₂Te₄ и MnIn₂Te₄, плавятся конгруэнтно при 1083 К [34] и 1025 К [35] соответственно. Первое кристаллизуется в псевдо-тетрагональной, а второе – тетрагональной структуре (табл. 1).

1.2. Граничные квазибинарные системы

Новый уточненный вариант фазовой диаграммы системы MnTe–MnGa₂Te₄ приведен в работе [34], согласно которому она относится к эвтектическому типу и имеет следующие координаты эвтектики: 84 мол. % MnGa₂Te₄ и 1070 К.

Диаграмма состояния другой граничной системы MnTe–MnIn₂Te₄ тоже эвтектического типа с координатами эвтектики: 90 мол. % MnIn₂Te₄ и 1015 К [35].

Система MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ изучена авторами [30] (рис. 1). Установлено, что она квазибинарна и характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Фаза состава MnGaInTe₄ имеет максимальную температуру (1030 К) и кристаллизует в тетрагональной сингонии (табл. 1). Сравнение кристаллических решеток MnGaInTe₄ и изоструктурного с ним тройного соединения MnIn₂Te₄ показало [30], что они существенно различаются по характеру заселения кристаллогра-

Таблица 1. Кристаллографические данные бинарных и тройных фаз системы MnTe – MnGa₂Te₄ – MnIn₂Te₄

Фазы	Сингония, пространственная группа и параметры решетки, нм	Источник
MnTe – rt	гексагональная, $P6_3/mmc$: $a = 0.41498$, $c = 0.67176$ нм	[36]
MnTe – it	кубическая, $F\bar{4}3m$: $a = 0.634$ нм	[36]
MnTe – ht	гексагональная, $P6_3/mmc$: $a = 0.4148$, $c = 0.6721$ нм	[36]
MnGa ₂ Te ₄	псевдо-тетрагональная: $a = b = 0.847$, $c = 4.83$ нм	[37]
	моноклинная, $C/2c$: $a = b = 1.1999$ нм, $c = 2.4922$ нм	[38]
MnIn ₂ Te ₄	тетрагональная, $I-42m$: $a = 0.619490(5)$, $c = 1.23956(2)$ нм	[30]
MnGaInTe ₄	тетрагональная, $I-42m$: $a = 0.610293(7)$, $c = 1.21766(2)$ нм	[30]

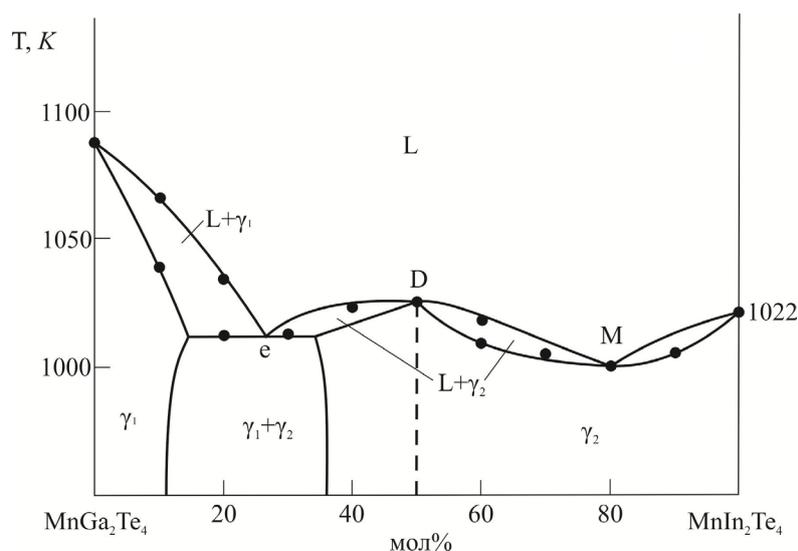


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ [30]

фических позиций, и MnGaInTe_4 может быть охарактеризован как упорядоченная фаза.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Исходные соединения исследуемой системы MnTe , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 были синтезированы сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов высокой степени чистоты (марганец, номер по каталогу 7439-96-5, индий – 7440-74-6, галлий – 7440-55-3 и теллур – 13494-80-9), приобретенные у немецкой фирмы Alfa Aesar. Синтезы проводили в запаянных и эвакуированных до остаточного давления 10^{-2} Па кварцевых ампулах при температурах на 20 К выше температур плавления в течение 8 ч. Затем печь выключали. Для предотвращения взаимодействия кварца с марганцем синтез исходных соединений и промежуточных сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных ампулах. Графитизирование проводили термическим разложением толуола.

Однофазность синтезированных соединений была подтверждена методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА).

Согласно данным ДТА, температуры плавления MnTe , MnGa_2Te_4 и MnIn_2Te_4 равны 1425 ± 3 К, 1083 ± 3 К и 1025 ± 3 К соответственно, что совпадает с результатами работ [32–35].

На основании данных РФА рассчитаны кристаллографические параметры решеток, которые хорошо согласуются с литературными [36, 37, 30], (табл. 1):

MnTe –rt – гексагональная, пр.гр. $P63/mmc$:
 $a = 0.41488(4)$, $c = 0.67166(6)$ нм;

MnGa_2Te_4 – псевдо-тетрагональная:
 $a = b = 0.84851(8)$, $c = 4.8402(2)$ нм;

MnIn_2Te_4 – тетрагональная, $I-42m$: $a = 0.61949(5)$; $c = 1.23956(2)$ нм;

MnGaInTe_4 – тетрагональная, $I-42m$:
 $a = 0.610293(7)$; $c = 1.21766(2)$ нм.

Сплавы системы $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ (рис. 2) были синтезированы сплавлением вышеуказанных соединений в различных соотношениях в эвакуированных кварцевых ампулах с последующим длительным (500 ч) термическим отжигом при 800 К. С целью построения диаграммы твердофазных равновесий ряд сплавов закаливали вбрасыванием ампул в холодную воду.

2.2. Методы исследования

ДТА проводили на установке Netzsch STA 449 F3 (платин-платино/родиевые термпары) в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания 10 К·мин $^{-1}$.

РФА проводили снятием порошкограмм на дифрактометре «D2 Phaser». Расчет и уточнение параметров кристаллических решеток проводили с помощью программ EVA и TOPAS 4.2 (фирма Bruker, Германия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, скорость съемки $0.03^\circ \times 0.2$ мин).

3. Результаты и обсуждение

На основании обработки совокупности экспериментальных и литературных данных по граничным системам [30, 34, 35] получена общая взаимосогласованная картина фазовых равновесий в системе $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$. В та-

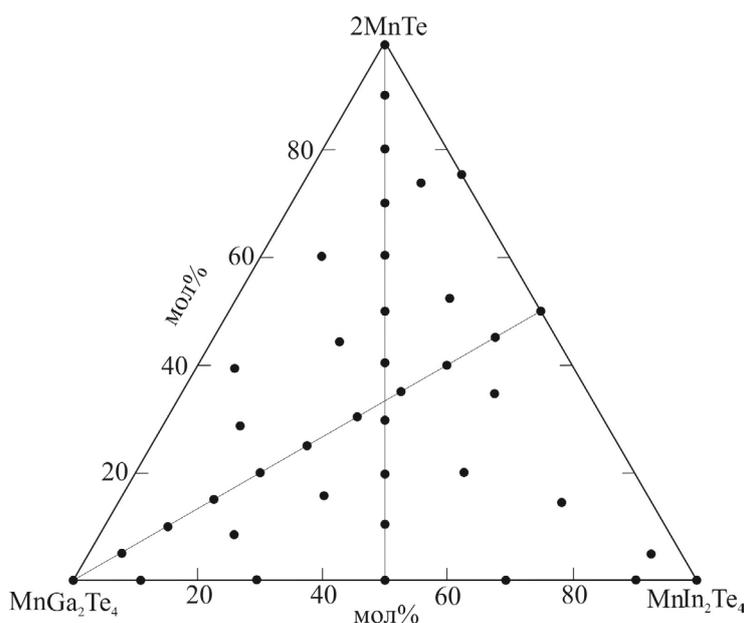


Рис. 2. Составы исследованных образцов в системе MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄

блицах и рисунках, а также в тексте статьи твердые растворы на основе соединений и их различных модификации имеют следующие обозначение: α – MnTe-*lt*, γ₁ – MnGa₂Te₄, γ₂ – MnIn₂Te₄.

3.1. Твердофазные равновесия в системе MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄

На основании данных РФА закаленных от 800 К образцов построена диаграмма твердофазных равновесий системы MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ при 800 К (рис. 3). Как видно, в системе образуются широкие поля твердых растворов на основе тройных соединений MnGa₂Te₄ (γ₁) и MnIn₂Te₄ (γ₂). Эти фазы имеют вид полос шириной 2–4 мол. % и длиной 15 и 65 мол. % соответственно вдоль граничной системы MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄. На основе низкотемпературной модификации MnTe α-фаза занимает узкое поле (5–6 мол. %) у соответствующего угла. Перечисленные фазы образуют между собой ряд двухфазных полей: α+γ₁, α+γ₂ и γ₁+γ₂, разграниченных трехфазной областью α+γ₁+γ₂.

Все фазовые поля, показанные на рис. 3, были подтверждены методом РФА. На рис. 4 приведены порошковые дифрактограммы трех сплавов из различных фазовых областей. Как видно, фазовые составы этих образцов соответствуют представленной на рис. 3 картине твердофазных равновесий.

3.2. Поверхность ликвидуса

Проекция поверхности ликвидуса системы MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ состоит из четырех

полей первичной кристаллизации (рис. 5). Наличие поля (1), соответствующего первичной кристаллизации высокотемпературной модификации марганца, не являющегося компонентом данной системы, объясняется образованием MnTe по перитектической реакции L + Mn-*ht* ↔ MnTe-*ht* [32]. Поле (2) отвечает кристаллизации твердых растворов на основе различных модификаций MnTe. Остальные два поля принадлежат γ₁- и γ₂-фазам. Указанные поля разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек невариантных равновесий. Типы и координаты невариантных и моновариантных равновесий приведены в табл. 2.

Таблица 2. Нонвариантные и моновариантные равновесия в системе MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T, К
D	L ↔ γ ₂ (MnGaInTe ₄)	1030
M	L ↔ γ ₂	1005
e ₁	L ↔ γ ₁ + γ ₂	1012
e ₂	L ↔ γ ₁ + α	1060
e ₃	L ↔ γ ₂ + α	1015
e ₄	L ↔ γ ₂ + α	1018
e ₅	L ↔ γ ₂ + α	1310
E	L ↔ α + γ ₁ + γ ₂	997
e ₂ E	L ↔ α + γ ₁	1060–997
e ₁ E	L ↔ γ ₁ + γ ₂	1012–997
e ₄ E	L ↔ α + γ ₂	1018–997
e ₃ e ₅	L ↔ γ + γ ₂	1015–995
e ₄ e ₅	L ↔ α + γ ₂	1018–995

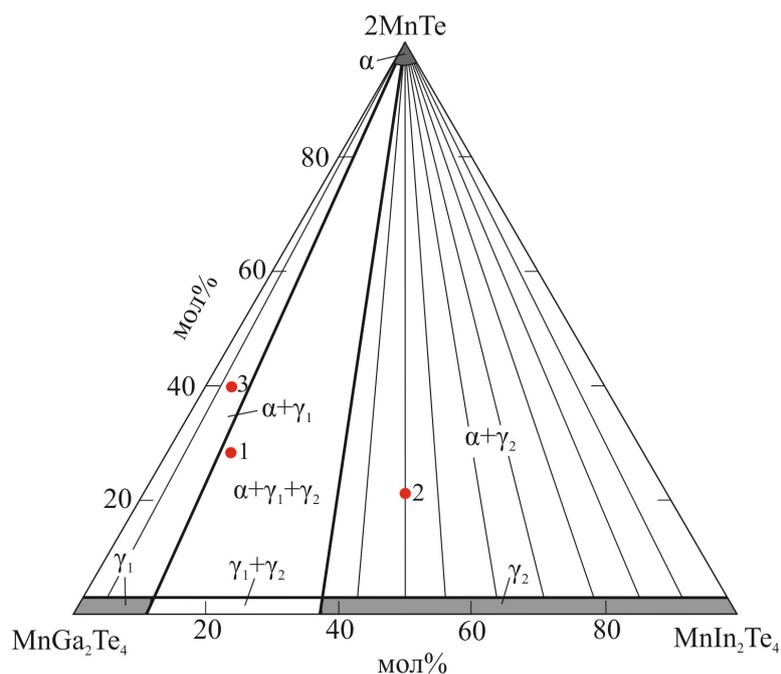


Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ при 800 К. 1-3 сплавы, для которых на рис. 4. приведены порошковые дифрактограммы

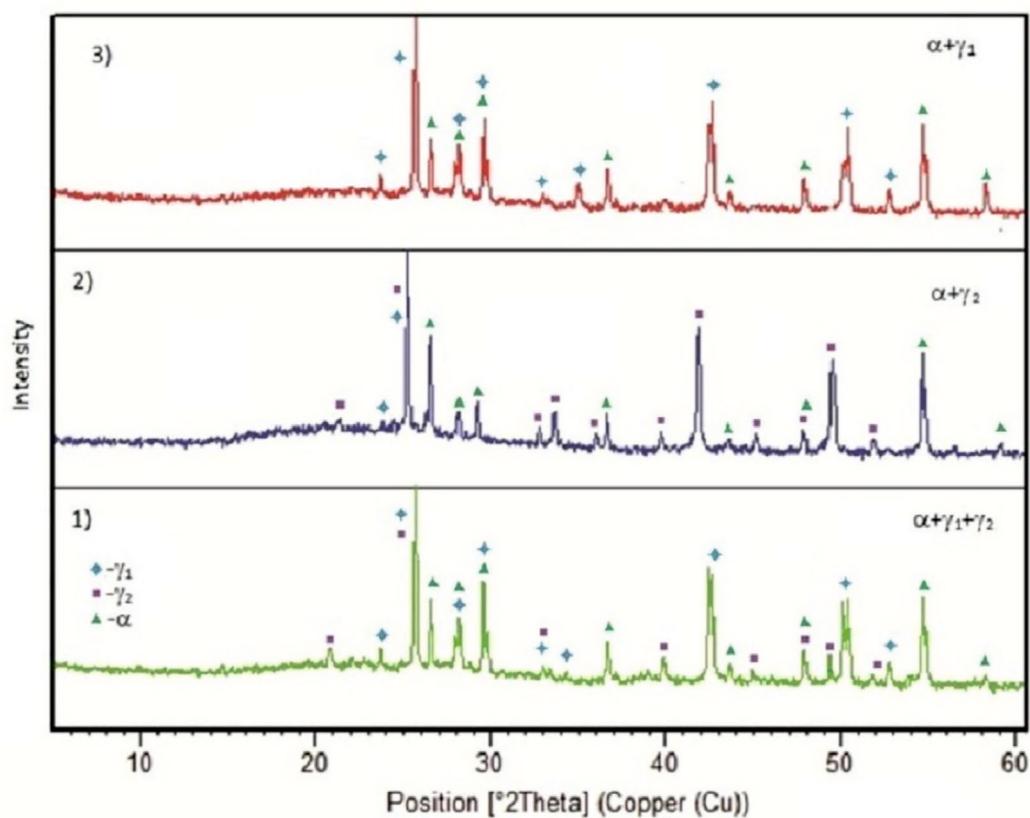


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов (1-3) системы $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$, указанных на рис. 3

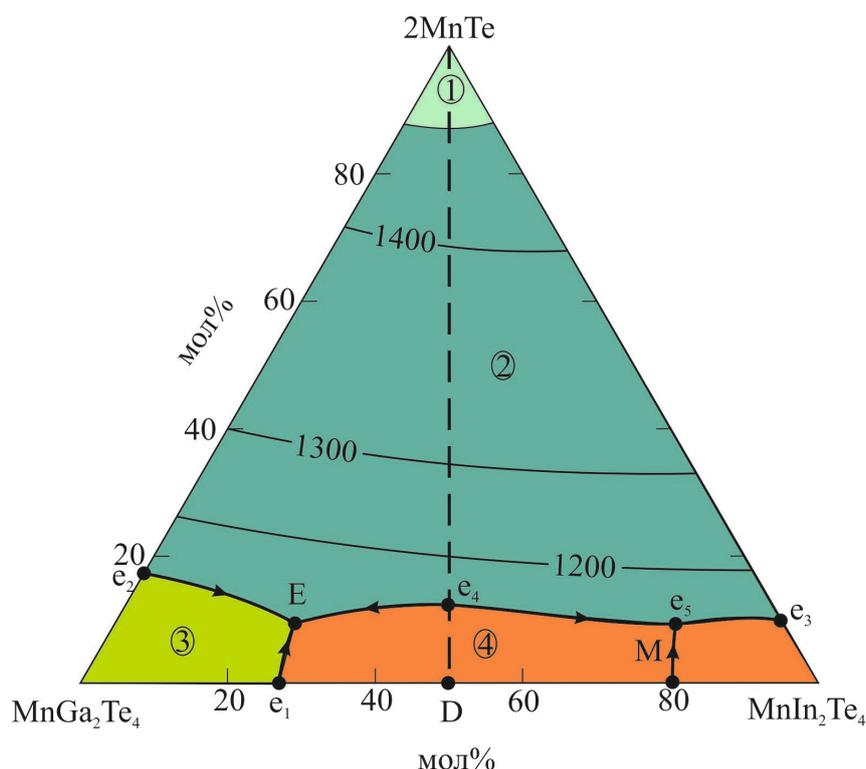


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – Mn-ht ; 2 – фазы на основе различных модификаций MnTe ; 3 – γ_1 ; 4 – γ_2

Система $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ имеет один частично квазибинарный разрез (рис. 5, пунктирная линия), который делит ее на 2 подсистемы. Подсистема $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnGaInTe}_4$ относится к невариантному эвтектическому (E) типу, а подсистема $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ относится к моновариантному эвтектическому типу. Следует отметить, что γ_2 -фаза состава MnGaInTe_4 имеет максимальную точку плавления, равную 1030 К. Как показано в [30] характер заселения атомами кристаллографических позиций в MnGaInTe_4 дает основание рассматривать его как упорядоченную фазу. Учитывая, что фаза MnGaInTe_4 находится в невариантном эвтектическом равновесии с α -фазой на основе MnTe-rt (рис. 5, точка e_4), этот разрез можно считать частично квазибинарным.

3.3. Политермические разрезы

Разрез $\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$ (рис. 6) частично квазибинарный. Ликвидус состоит из трех кривых. В области составов, богатых MnTe (> 90 мол. %), из расплава кристаллизуется Mn-ht , в интервале 13–90 мол. % MnTe – твердые растворы на основе различных модификаций монотеллурида марганца, а в интервале 0–15 мол. % $\text{MnTe}-\gamma_2$ -фаза. Образование твер-

дых растворов на основе MnTe приводит к понижению температур его полиморфных переходов и установлением метатектических равновесий. Координаты эвтектики (e_4) – 13 мол. % MnTe и 1018 К.

Разрез $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-[A]$ (рис.7), где $[A]$ - двухфазный сплав боковой системы $2\text{MnTe}-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ состава 50 мол. % MnIn_2Te_4 . Данный разрез пересекает частично квазибинарное сечение $2\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$ и проходит через поля первичной кристаллизации твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций MnTe и γ_1 -фазы. Ниже ликвидуса протекают моновариантные эвтектические реакции: $L \leftrightarrow \alpha + \gamma_1$ (55–97 мол. % MnGa_2Te_4) и $L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$ (< 55 мол. % MnGa_2Te_4). В точках экстремумов (составы 10 и 33.3 мол. % MnGa_2Te_4) вторая реакция невариантна. В ходе указанных эвтектических процессов формируются трехфазные поля: $L + \alpha + \gamma_1$ и $L + \alpha + \gamma_2$ (рис. 7). В интервалах составов 0–48 и 80–97 мол. % MnGa_2Te_4 кристаллизация завершается образованием двухфазных смесей: $\alpha + \gamma_2$ и $\alpha + \gamma_1$ соответственно. В интервале 48–80 мол. % MnGa_2Te_4 кристаллизация протекает по невариантной эвтектической реакции $L_E \leftrightarrow \alpha + \gamma_1 + \gamma_2$, приводящая к образованию в субликвидусе трехфазной области $\alpha + \gamma_1 + \gamma_2$.

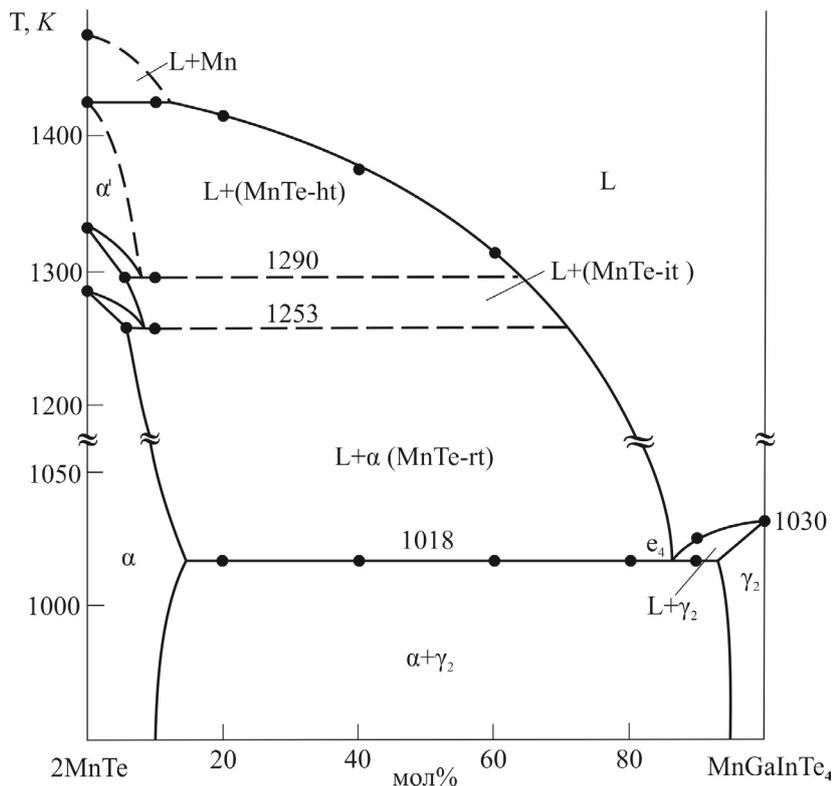


Рис. 6. Политермический разрез $2\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$

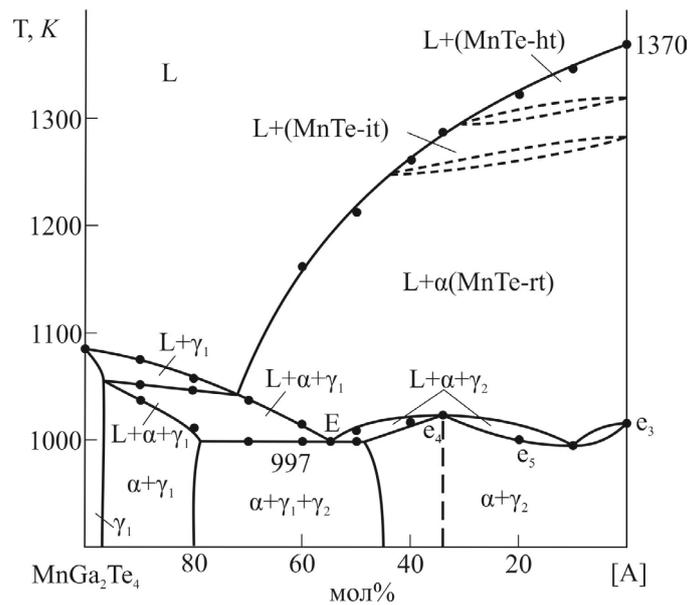


Рис. 7. Политермический разрез $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-[A]$, [A] - сплав системы $2\text{MnTe}-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ состава 50 мол. % MnIn_2Te_4

4. Заключение

Фазовые равновесия в системе $\text{MnTe}-\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ изучены методами ДТА и РФА. Построены проекция поверхности ликвидуса данной системы, изотермическое сечение при 800 К и внутренние политермические разрезы $2\text{MnTe}-\text{MnGaInTe}_4$ и $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-[A]$ фазовой

диаграммы. Показано, что поверхности ликвидуса соответствуют 4 поля первичной кристаллизации фаз. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов по разрезу $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ (10 и 65 мол. % соответственно) представляющие практиче-

ский интерес как потенциальные магнитные материалы.

Заявленный вклад авторов

Мамедов Ф. М. – концепция исследования, написание статьи, обсуждение результатов. Имамалиева С. З. – анализ литературы, синтез соединений, проведение исследований. Джафаров Я. И. – анализ литературы, обсуждение результатов. Бахтиярлы И. Б. – обсуждение результатов. Бабанлы М. Б. – научное руководство, концепция исследования, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Hyun Jung K., Anand P. T., Eunhee H., Yunhee C., Heemin H., Sora B., Yeseul H., Hyoyoung L. FeIn_2S_4 nanocrystals: a ternary metal chalcogenide material for ambipolar field-effect transistors. *Advance Science*. 2018;1800068 (1–8). <https://doi.org/10.1002/advs.201800068>
- Gao M. R., Xu Y. F., Jiang J., Yu S. H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(7): 2986–3017. <https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
- Xia C., Li J. SnS thin films deposited by chemical bath deposition, dip coating and SILAR techniques. *Journal of Semiconductors*. 2016;37(5): 051001(1–9). <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/5/053001>
- Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K. Thermoelectric properties of layered type FeIn_2Se_4 chalcogenide compound. *Materials Research Innovations*. 2018;22(5): 278–281. <https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
- Niftiyev N. N., Mamedov F. M., Quseynov V. I., Kurbanov S. Sh. AC electrical conductivity of FeIn_2Se_4 single crystals. *Semiconductors*. 2018;52(6): 683–685. <https://doi.org/10.1134/S1063782618060167>
- Hwang Y., Choi J., Ha Y., Cho S., Park H. Electronic and optical properties of layered chalcogenide FeIn_2Se_4 . *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.005>
- Yang J., Zhou Z., Fang J., Wen H., Lou Z., Shen G., Wei Z. Magnetic and transport properties of a ferromagnetic layered semiconductor MnIn_2Se_4 . *Applied Physics Letters*. 2019;115(22): 222101(1–4). <https://doi.org/10.1063/1.5126233>
- Sagredo V., Torres T. E., Delgado G. E., Rincón C. Effect of the paramagnetic to spin-glass phase transition on the fundamental absorption edge of MnIn_2Se_4 magnetic semiconducting compound. *Revista Mexicana de Física*. 2019;65(1): 14–19. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.65.14>
- Djietedjeu H., Lopez J. S., Lu R., Buchanan B., Zhou X., Chi H., Ranmohotti K. G. S., Uher C., Poudeu P. F. P. Charge disproportionation triggers bipolar doping in $\text{FeSb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ ferromagnetic semiconductors, enabling a temperature-induced Lifshitz transition. *Journal of the American Chemical Society*. 2019;141(23): 9249–9261. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01884>
- Djietedjeu H., Zhou X., Chi H., Haldolaarachchige N., Ranmohott K. G. S., Uher C., Young D., Poudeu P. F. P. Donor and acceptor impurity-driven switching of magnetic ordering in $\text{MnSb}_{2x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014;2(30): 6199–6210. <https://doi.org/10.1039/C4TC00672K>
- Moroz N. A., Lopez J. S., Djietedjeu H., Ranmohotti K. G. S., Olvera A. R., Pan P. A., Takas N. J., Uher C., Poudeu P. F. P. Indium preferential distribution enables electronic engineering of magnetism in $\text{FeSb}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_4$ p-type high- T_c ferromagnetic semiconductors. *Chemical of Materials*. 2016;28(23): 8570–8579. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
- Haeuseler H., Srivastava S. K. Phase equilibria and layered phases in the systems $\text{A}_2\text{X}_3-\text{M}_2\text{X}_3-\text{M}'\text{X}$ (A = Ga, In; M = trivalent metal; M' = divalent metal; X = S, Se). *Zeitschrift für Kristallographie*. 2000;215(4): 205–221. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
- Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Zeugner A., Aliev Z. S., Gass S., Wolter A. U. B., Koroleva A. V., Estyunin D., Shikin A. M., Blanco Rey M., Hoffmann M., Vyazovskaya A. Yu., Ereemeev S. V., Koroteev Y. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Büchner B., Schwier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kisner K., Min C. H., Moser S. K., Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., Chulkov E. V. Prediction and observation of the first antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576(7787): 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
- Zhang D., Shi M., Zhu T., Xing D., Zhang H., Wang J. Topological axion states in the magnetic insulator MnBi_2Te_4 with the quantized magnetoelectric effect. *Physical Review Letters*. 2019;122(20): 206401(1–6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.206401>
- Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Estyunin D., Ereemeev S. V., Filnov S. O., Koroleva A., Shevchenko E., Voroshnin V., Rusinov I. P., Blanco-Rey M., Hofmann M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Kimura A., Tereshchenko O. E., Kokh K. A., Petaccia L., Di Santo G., Ernst A., Echenique P. M., Mamedov N. T., Shikin A. M., Chulkov E. V. Tunable 3D/2D magnetism in the

- (MnBi_2Te_4) $_{1-x}$ (Bi_2Te_3) $_x$ topological insulators family. *npj Quantum Materials*. 2020; 5(54): 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
16. Estyunin D. A., Klimovskikh I. I., Shikin A. M., Schvier E. F., Otrokov M. M., Kumira A., Kumar S., Filnov S. O., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V. Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator MnBi_2Te_4 . *APL Materials*. 2020;8(2): 021105(1-7). <https://doi.org/10.1063/1.5142846>
17. He K. MnBi_2Te_4 -family intrinsic magnetic topological materials. *npj Quantum Materials*. 2020;5(1): 90(1-4). <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00291-5>
18. Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., Otrokov M. M., Ismayilova N. A., Mammadov S. N., Amiraslanov I. R., Mamedov N. T., Orudjev G. S., Babanly M. B., Shikin A. M., Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2019;37(6): 062910(1-6). <https://doi.org/10.1116/1.5122702>
19. Yuan Y., Wang X., Li H., Li J., Ji Y., Hao Z., Wu Y., He K., Wang Y., Xu Y., Duan W., Li W., Xue Q. Electronic states and magnetic response of MnBi_2Te_4 by scanning tunneling microscopy and spectroscopy. *Nano Letters*. 2020;20(5): 3271–3277. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
20. Zhou L., Tan Z., Yan D., Fang Z., Shi Y., Weng H. Topological phase transition in the layered magnetic compound MnSb_2Te_4 : Spin-orbit coupling and interlayer coupling dependence. *Physical Review B*. 2020;102: 085114(1-8). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
21. Garrity K. F., Chowdhury S., Tavazza F. M. Topological surface states of MnBi_2Te_4 at finite temperatures and at domain walls. *Physical Review Materials*. 2021;5: 024207(1-6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.024207>
22. Ovchinnikov D., Huang X., Lin Z. ... Xu X. Intertwined topological and magnetic orders in atomically thin chern insulator MnBi_2Te_4 . *Nano Letters*. 2021;21(6): 2544–2550. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c05117>
23. Swatek P., Wu Y., Wang L. L. Gapless dirac surface states in the antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 . *Physical Review B*. 2020;101(16): 161109(1-6). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.161109>
24. Zhu T., Bishop A. J., Zhou T., Zhu M., O'Hara D. J., Baker A. A., Cheng S., Walko R. C., Repicky J. J., Liu T., Gupta J. A., Jozwiak C. M., Rotenberg E., Hwang J., Žutic I., Kawakami R. K. Synthesis, magnetic properties, and electronic structure of magnetic topological insulator MnBi_2Se_4 . *Nano Letters*. 2021;21(12): 5083–5090. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00141>
25. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Yusibov Yu. A Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving Emf Measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
26. Kertman A. V., Ruseikina A. V. Phase equilibria in $\text{BaS}-\text{In}_2\text{S}_3$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(11): 1756–1761. <https://doi.org/10.1134/S003602362011008X>
27. Zlomanov V. P., Khoviv A. M., Zavrzhnov A. Yu. Physicochemical analysis and synthesis of nonstoichiometric solids. *Materials Science – Advanced Topics*. 2013, Chapter 5, pp. 103–128. <https://doi.org/10.5772/54815>
28. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Phase relations in the $\text{FeSe}-\text{FeGa}_2\text{Se}_4-\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ system: refinement of the crystal structures of FeIn_2Se_4 and FeGaInSe_4 . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40(6): 787–796. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
29. Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Амিরасланов И. Р., Бабанлы М. Б. Фазовая диаграмма системы $\text{FeGa}_2\text{Se}_4-\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ и кристаллическая структура FeGaInSe_4 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 604–610. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/633>
30. Mammadov F. M., Amiraslanov I. R., Aliyeva Y. R., Ragimov S. S., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{MnGa}_2\text{Te}_4-\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ system, crystal structure and physical properties of MnGaInTe_4 . *Acta Chimica Slovenica*. 2019;66(2): 466–472. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
31. Mammadov F. M., Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Tagiev D. B., Babanly M. B. $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10): 1533–1543. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100090>
32. *Binary alloy phase diagrams*. Massalski T. B. (ed.). ASM International, Materials Park, Ohio, USA: 1990. 3875 p.
33. *Phase Diagrams for Binary Alloys*. Okamoto H. (ed.), 2nd Edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA: 2010. 900 p.
34. Mammadov F. M.. New version of the phase diagram of the $\text{MnTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(2): 116–121. Печать доступна: <http://jomardpublishing.com/Upload-Files/Files/journals/NMCA/V5N2/MammadovF.pdf>
35. Mammadov F. M. Refinement of the phase diagram of the $\text{MnTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2021;2: 37–41. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-2-37-41>

36. Chevalier P. Y., Fischer E., Marbeuf A. A thermodynamic evaluation system of the Mn-Te binary. *Thermochimica Acta*. 1993;223: 51–63. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80119-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80119-U)

37. Range K.-J., Hubner H.-J. MnGa_2Se_4 and MnGa_2Te_4 . *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1976;31(6): 886–887. <https://doi.org/10.1515/ZNB-1976-0632>

38. Cannas M., Garbato A., Garbato L., Ledda F., Navarra G. Crystal growth and structure of MnGa_2Te_4 . *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1996;32: 171–183. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(95\)00020-8](https://doi.org/10.1016/0960-8974(95)00020-8)

Информация об авторах

Фаик Мамедага Мамедов, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-3317-7438>
faikmamadov@mail.ru

Самира Закир Имамалиева, PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>
samira9597a@gmail.com

Ясин Иса Джафаров, д. х. н., доцент, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6597-2252>
yasin_cafarov@mail.ru

Ихтияр Бахрам Бахтиярлы, д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>
ibbakhtiarli@mail.ru

Бабанлы Магомед Баба оглы, д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, исполняющий директор, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2022; одобрена после рецензирования 21.04.2022; принята к публикации 15.06.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>Синтез химически чистых порошков β -фазы оксида галлия (III)А. М. Самойлов[✉], С. С. Копытин, К. В. Орешкин, Е. А. Шевченко*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация*

Аннотация

Целью данной работы является разработка оптимальной методики синтеза β -фазы оксида галлия (III) с высокой степенью химической чистоты. На основании анализа возможных процедур синтеза β -фазы оксида галлия (III) была предложена методика, при которой в качестве прекурсора для получения конечного продукта выбран кристаллогидрат нитрата галлия (III). Показано, что при синтезе нитрата галлия (III) путем непосредственного взаимодействия металлического галлия с концентрированной азотной кислотой образуется гигроскопичный кристаллогидрат с формулой $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Синтез порошков β -фазы Ga_2O_3 осуществляли путем термического разложения нитрата галлия (III) в атмосфере кислорода. Методами локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) и рентгенофазового анализа (РФА) были получены данные о количественном химическом составе, стехиометрии и кристаллической структуре образцов оксида галлия (III), синтезированных при различной температуре. Данные ЛРСА для порошков, отожженных при температуре $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, свидетельствуют о постоянстве соотношения элементов, отвечающего стехиометрическому составу Ga_2O_3 . Сравнительный анализ данных пиков рентгеновской дифракции указывает на то, что с ростом температуры разложения в пределах $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$, происходит понижение симметрии структуры порошков Ga_2O_3 от кубической структуры к моноклинной. Установлено, что образцы оксида галлия (III), синтезированные при $T_{\text{calc}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$, являются однофазными и полностью состоят из моноклинной β -фазы. На основании РФА данных рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов β -фазы Ga_2O_3 , синтезированной при $T_{\text{calc}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: оксид галлия (III), нитрат галлия (III), полиморфные модификации, стехиометрия, кристаллическая структура, моноклинная сингония, параметры кристаллической решетки.

Источник финансирования: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и локального рентгеноспектрального анализа были выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Для цитирования: Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В., Шевченко Е. А. Синтез химически чистых порошков β -фазы оксида галлия (III). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

For citation: Samoylov A. M., Kopytin S. S., Oreshkin K.V., Shevchenko E. A. Synthesis of chemically pure powders of β -phase of gallium(III) oxide. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

✉ Самойлов Александр Михайлович, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

© Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В., Шевченко Е. А., 2022



1. Введение

В результате развития науки и наукоемких технологий на рубеже XX и XXI столетий возникли потребности в создании микроэлектронных приборов нового поколения, которые привели ученых к поиску полупроводниковых материалов, альтернативных кремнию и арсениду галлия [1, 2]. Круг перспективных материалов опто- и микроэлектроники существенно расширился, причем особый интерес специалистов сосредоточился на изучении широкозонных полупроводниковых материалов, таких как нитрид галлия GaN, нитрид алюминия AlN, карбид кремния SiC, твердые растворы нитридов алюминия и галлия AlGaN.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что среди всех полиморфных модификаций оксида галлия (III) наиболее перспективным материалом для опто- и микроэлектроники XXI столетия является термодинамически стабильная в широком интервале температур β -фаза Ga₂O₃ [2]. Комплекс полученных данных о физико-химических свойствах монокристаллов и тонких пленок оксида галлия (III) убедительно доказывает, что в последнее время этот материал становится достойным перспективным кандидатом для производства определенных классов приборов силовой электроники, фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, а также ультрафиолетовых (УФ) фотоприемников [2–10]. Вследствие большой ширины запрещенной зоны β -фазы Ga₂O₃ ($\Delta E_g \sim 4.7$ эВ) на основе этого материала можно изготавливать датчики ионизирующего излучения, а также газовые сенсоры с возможностями, которые выходят за пределы существующих технологий [11–16].

Помимо названных выше областей применения оксида галлия (III) еще одним направлением является легирование металлоксидных полупроводников с дырочным типом проводимости, например, оксида палладия (II) [17–20]. Как известно, исследования тонких и нанокристаллических пленок оксида палладия (II) показали, что гетероструктуры на их основе могут быть успешно использованы при создании газовых сенсоров резистивного типа [21–23]. Легирование оксидом галлия (III) может привести к повышению чувствительности и селективности газовых сенсоров, изготовленных с использованием наноструктур на основе оксида палладия (II) с различной морфологической организацией за счет создания активных центров, а также приборов с *p-n*-переходом [24–25].

Как показывает анализ литературных данных, проблема изучения электрических свойств β -фазы Ga₂O₃ остается нерешенной задачей [2]. Существенные осложнения при проведении таких исследований создает присутствие в оксиде галлия (III) так называемых непреднамеренных примесей [2]. Вследствие этого синтез образцов оксида галлия (III) с высокой степенью химической чистоты является весьма актуальной задачей.

Поэтому целью настоящей работы является выбор оптимального метода синтеза порошков β -фазы Ga₂O₃, обладающей высокой степенью химической чистоты, а также исследование количественного состава и кристаллической структуры в зависимости от условий синтеза.

2. Экспериментальная часть

Как известно из литературных данных [26–28], существует несколько возможных способов синтеза оксида галлия (III). На рис. 1 представлены возможные варианты синтеза оксида галлия (III). Казалось бы, наиболее простым способом синтеза порошков β -фазы Ga₂O₃ является термическое разложение осадка гидроксида галлия (III) по уравнению:



Поскольку гидроксид галлия (III) характеризуется достаточно малым значением произведения растворимости: $\text{PP}(\text{Ga}(\text{OH})_3) = 1.6 \cdot 10^{-37}$ [29], можно добиться достаточно полного осаждения этого вещества с минимальными потерями исходных реагентов. Как известно [26–28], галлий является амфотерным металлом, поэтому получить гидроксид галлия (III) можно двумя способами.

Во-первых, теоретически осадок гидроксида галлия (III) можно синтезировать в одну стадию при непосредственном взаимодействии с горячей водой по уравнению:



В действительности данная реакция (2) не происходит из-за быстрого окисления поверхности металла и образования плотного слоя оксида галлия (III), который препятствует взаимодействию металла с водой.

Во-вторых, как показано на рис. 1, осадок Ga(OH)₃ можно получить в две стадии. На первом этапе галлий растворяют в сильных неорганических кислотах (HCl, H₂SO₄ и HNO₃) с последующим осаждением Ga(OH)₃ действием щелочи на раствор соответствующей соли, например:

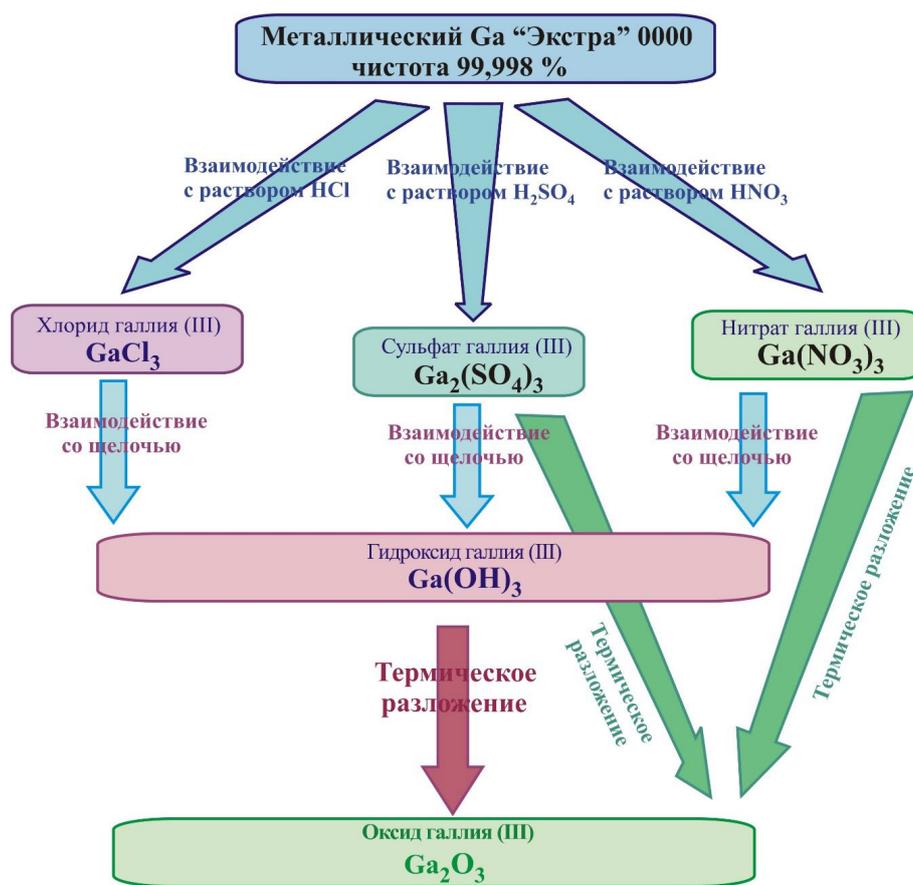
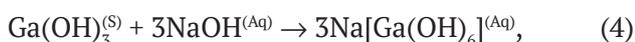


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая возможные подходы к синтезу различных полиморфных модификаций оксида галлия (III)



Однако такой метод получения осадка $\text{Ga}(\text{OH})_3$ сопряжен с возможностью уменьшения практического выхода продукта реакции вследствие неполного осаждения по причине амфотерности гидроксида галлия (III):



В литературе не удалось найти данных о зависимости практического выхода реакции осаждения $\text{Ga}(\text{OH})_3$ от величины pH раствора. Также нет данных о возможных последствиях загрязнения осадка $\text{Ga}(\text{OH})_3$, полученного по уравнению (3), ионами натрия. Тем не менее, как указывают авторы обзорных статей [2, 3], основным методом получения различных полиморфных модификаций Ga_2O_3 является термическое разложение гидроксида $\text{Ga}(\text{OH})_3$ или оксигидоксида GaOOH .

В настоящей работе предложена оптимальная альтернативная методика синтеза окси-

да галлия (III). Эта методика основана на том (рис. 1), что в качестве прекурсора при синтезе Ga_2O_3 был выбран нитрат галлия (III).

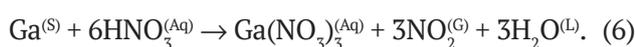
По сравнению с ранее рассмотренными способами синтеза оксида галлия (III) выбранная в настоящей работе методика отличается двумя преимуществами. Во-первых, данная методика обеспечивает максимальный практический выход конечного продукта Ga_2O_3 , поскольку на всех стадиях ее осуществления потеря исходных реагентов исключена. Во-вторых, с помощью этой методики можно добиться получения конечного продукта с высокой степенью химической чистоты.

С этой целью в качестве исходных реагентов использовали металлический галлий марки «Экстра 0000» с чистотой 99.998 % и концентрированную азотную кислоту марки ХЧ ГОСТ 4461-77, которую подвергали дополнительной очистке при помощи перегонки. Как известно [30], азотная кислота может содержать некоторое количество примеси соляной кислоты. Хлорид-анионы в составе образцов Ga_2O_3 яв-

ляются донорными центрами, поэтому их присутствие в образцах оксида галлия (III) крайне нежелательно.

Степень очистки азотной кислоты контролировали посредством качественной реакции с нитратом серебра. Азотную кислоту перегоняли до тех пор, пока перегнанная фракция HNO_3 показала полное отсутствие хлорид-анионов. В результате перегонки была получена азотная кислота плотностью 1.40–1.45 г/см³, что соответствует массовой доли $\omega\%$ (HNO_3) = 66 %.

Как показано на рис. 1, в настоящей работе для синтеза кристаллических порошков оксида галлия (III) использовали процесс разложения нитрата галлия (III). В данном случае процесс синтеза Ga_2O_3 состоит из двух этапов. На первой стадии синтезировали нитрат галлия (III). Синтез $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ осуществляли путем прямого взаимодействия металлического галлия марки «Экстра 0000» с чистотой 99.998 % с концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре по уравнению:



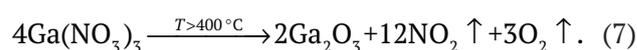
Для инициирования процесса выпадения кристаллов из раствора, было проведено упаривание при температуре 50 °С до появления первых микроскопических кристаллов. Далее раствор остужали до комнатной температуры, а после остужали до 0 °С в смеси льда и дистиллированной воды. Полного осаждения кристаллогидрата нитрата галлия (III) достигали выдерживанием при температуре 0 °С в течение 4 часов.

На основании расчетов с учетом данных гравиметрического анализа полученных кристаллов и массы исходного металлического галлия было установлено, что в пределах погрешности эксперимента формула полученного кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а точнее, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Синтезированные кристаллы $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ оказались чрезвычайно гигроскопичными и интенсивно поглощали влагу из воздуха при комнатной температуре. Чтобы предотвратить неконтролируемое разбрызгивание образцов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при последующем прокаливании с целью синтеза оксида галлия (III), производили их обезвоживание нагреванием до температуры 120 °С с изотермической выдержкой в течение 240 минут. Контроль температуры проводили при помощи хромель-алюмелевой термопары и цифрового вольтметра. В результате обезвоживания кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

при указанных условиях образовались компактные образцы белого цвета, которые практически не поглощали влагу из воздуха. Перед последующим прокаливанием обезвоженные кристаллы $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растирали в агатовой ступке в течение 30 минут.

В качестве реактора для разложения нитрата галлия использовалась трубчатая печь резистивного нагрева с подачей сухого кислорода в зону реакции. Кварцевую лодочку с измельченными обезвоженными кристаллами $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ помещали в кварцевый реактор таким образом, чтобы образец нитрата галлия (III) находился в изотермической зоне печи резистивного нагрева. Печь сначала медленно нагревали до $T = 200$ °С а затем подавали кислород в зону реакции. Термическое разложение кристаллов прекурсора осуществляли в интервале температуры 300–950 °С в течение 6 часов. При этом нитрат галлия (III) подвергался термическому разложению с образованием оксида галлия (III) по уравнению:



Для определения качественного и количественного элементного состава синтезированных образцов применяли метод локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Исследования проводили на растровом электронном микроскопе JEOL-JCM 6380 LV, снабженным энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments INCA X-sight LN2.

Исследования кристаллической структуры образцов Ga_2O_3 были выполнены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием фильтрованного CoK_α -излучения.

3. Результаты и обсуждение

По количеству нитрата галлия и массе воды установлена формула прекурсора, используемого в работе. Синтезированный нитрат галлия можно описать валовой формулой $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ а точнее, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Рентгенографический анализ кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на приборе ДРОН 4-07 не дал дифракционной картины, что можно объяснить очень высокой гигроскопичностью нитрата галлия.

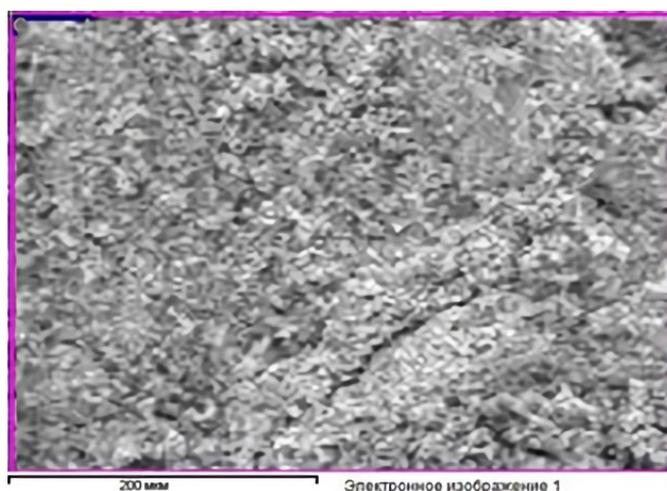
Методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) исследована серия образцов, полученных прокаливанием в сухом кислороде обезвоженных и измельченных образцов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температуры $T_{\text{calc}} = 300\text{--}950$ °С.

Типичный спектр характеристического рентгеновского излучения и область сканирования поверхности размером 400×400 мкм образцов, полученных прокаливанием обезвоженных и измельченных образцов $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в интервале температуры $T_{\text{calc}} = 300 - 950$ °С, представлен на рис. 2. Синтезированные образцы Ga_2O_3 оказались чрезвычайно высокоомными и обладали очень низкой электропроводностью. Чтобы избежать накопления статического электричества и добиться стабильности в работе электронного зонда, на поверхность исследуемых образцов Ga_2O_3 наносили тонкий слой аморфного углерода (рис. 2 а). Этим объясняется присутствие линий углерода на спектре характерного рентгеновского излучения (рис. 2 б). Как видно на этом рисунке, в спектре присутствуют только линии галлия, кислорода и углерода. Необходимо от-

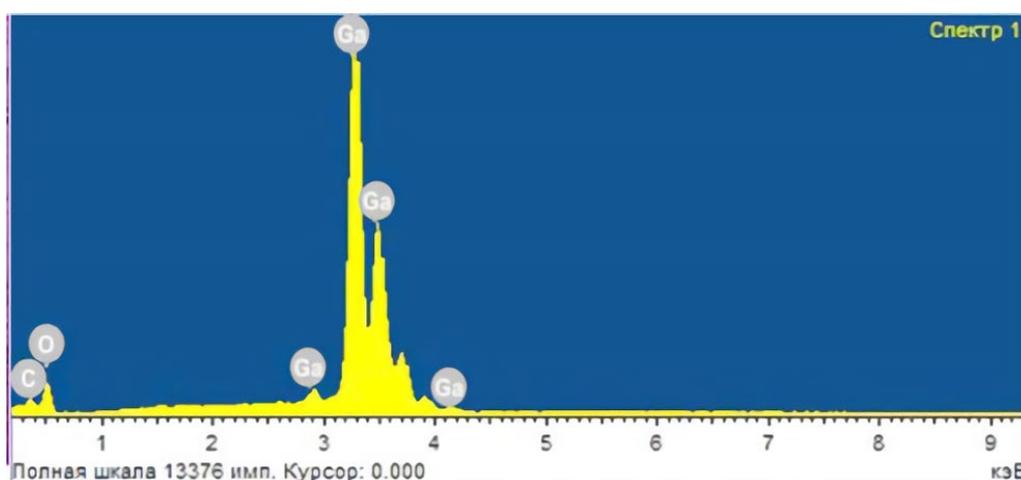
метить, что никаких линий каких-либо других элементов не обнаружено. Это свидетельствует о том, что полученные образцы можно охарактеризовать как химически высокочистые.

Из полученных методом ЛРСА данных (табл. 1) следует, что полное термическое разложение нитрата галлия (III) с образованием однофазного Ga_2O_3 по уравнению (7) установлено при температуре прокаливания $T_{\text{calc}} = 500$ °С. В спектре образцов, полученных при более низкой температуре прокаливания $T_{\text{calc}} = 300$ °С, наблюдаются линии соответствующие азоту, что свидетельствует о неполном разложении нитрата галлия (III).

По результатам определения количественного состава однофазных порошков оксида галлия (III) можно заключить, что в образцах, полученных при $T_{\text{calc}} \geq 500$ °С, содержание атомов галлия и



а



б

Рис. 2. а – РЭМ изображение сканированного участка образца Ga_2O_3 при исследовании количественного состава методом ЛРСА. б – Спектр характеристического рентгеновского излучения образца Ga_2O_3 , синтезированного прокаливанием $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде при температуре $T_{\text{calc}} = 750$ °С

Таблица 1. Результаты определения количественного состава методом ЛРСА образцов, полученных прокаливанием обезвоженного кристаллогидрата $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде при различной температуре

Температура прокаливания $T_{\text{calc}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$			
Элемент	Спектральная линия	Массовая доля ω , %	Мольная доля x , %
Галлий	L-линия	63.26	18.985
Кислород	K-линия	30.42	65.895
Азот	K-линия	6.42	15.12
Итого:		100 %	100 %
Фазовый состав $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$			
Температура прокаливания $T_{\text{calc}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$			
Элемент	Спектральная линия	Массовая доля w , %	Мольная доля x , %
Галлий	L-линия	74.005	39.515
Кислород	K-линия	25.995	60.485
Азот	K-линия
Итого:		100 %	100 %
Количественный состав Ga_2O_3			
Температура прокаливания $T_{\text{calc}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$			
Элемент	Спектральная линия	Массовая доля so , %	Мольная доля x , %
Галлий	L - линия	74.061	39.585
Кислород	K - линия	25.939	60.415
Азот	K - линия
Итого:		100 %	100 %
Количественный состав Ga_2O_3			

кислорода является постоянным в пределах систематической погрешности метода ЛРСА (табл. 1). При этом в интервале температуры прокаливания $T_{\text{calc}} = 500 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ соотношение мольных долей галлия и кислорода соответствует стехиометрическому составу Ga_2O_3 и не зависит от температуры прокаливания. Эти данные подтверждают высказанное в литературных источниках мнение о достаточно узкой области гомогенности Ga_2O_3 [2, 3].

Анализ литературных данных показывает [2, 3, 31, 32], что на настоящий момент установлено существование пяти полиморфных модификаций оксида галлия (III) (табл. 2). Кроме того, имеются сведения о существовании еще одной переходной формы – κ -фазы Ga_2O_3 [2, 3]. Необходимо подчеркнуть, что данные о кристаллической структуре большинства модификаций Ga_2O_3 достаточно противоречивы. Еще более противоречивыми являются сведения о методах получения большинства полиморфных модификаций Ga_2O_3 , а также об интервалах температуры, при которых та или иная полиморфная модификация Ga_2O_3 является стабильной.

В настоящей работе методом РФА был изучен фазовый состав образцов Ga_2O_3 , синтези-

рованных прокаливанием нитрата галлия (III) в кислороде в интервале температуры $T_{\text{calc}} = 500 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$. Эволюция картин рентгеновской дифракции образцов Ga_2O_3 , синтезированных при различной температуре, показана на рис. 3. Результаты идентификации полиморфных модификаций синтезированных образцов оксида галлия (III) на основе информации из Международной базы кристаллографических данных представлены в табл. 3.

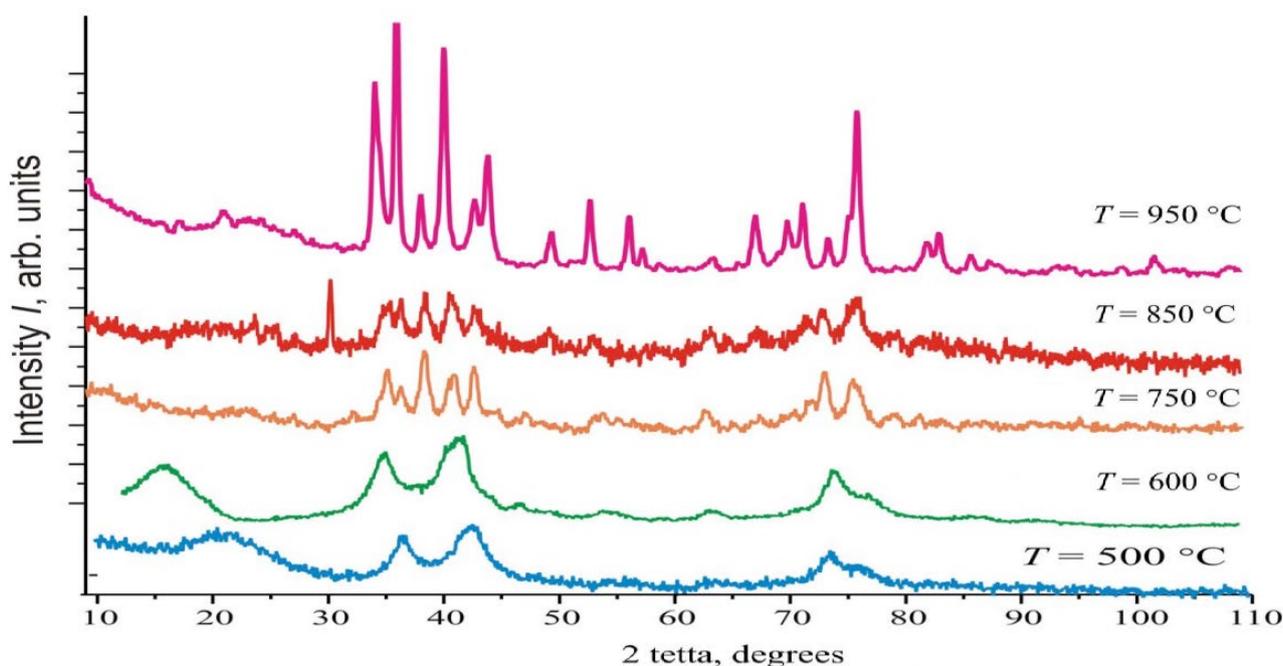
На рис. 3 видно, что с ростом температуры прокаливания нитрата галлия (III) в атмосфере кислорода кристаллическая структура образцов Ga_2O_3 претерпевает существенные превращения. Как свидетельствуют данные, представленные на рис. 3 и в табл. 3, образцы Ga_2O_3 , синтезированные при $T_{\text{calc}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, являются однофазными и характеризуются кубической кристаллической структурой шпинели (γ -фаза Ga_2O_3). При повышении температуры синтеза до $T_{\text{calc}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ образцы Ga_2O_3 представляют собой смесь двух фаз: к кубической γ -фазе добавляется незначительная доля кубической δ -фазы (табл. 3). Дальнейшее повышение температуры синтеза образцов оксида галлия (III) в атмосфере кислорода до

Таблица 2. Литературные данные о полиморфных модификациях оксида галлия (III) [2, 3, 31–34]

Полиморфная модификация	Сингония	Пространственная группа	Символ Пирсона
α -Ga ₂ O ₃	Гексагональная (ромбоэдрическая)	$R\bar{3}c$	$hR30$
β -Ga ₂ O ₃	Моноклинная	$C2/m$	$mS20$
γ -Ga ₂ O ₃	Кубическая, дефектная структура шпинели	$Fd\bar{3}m$	–
δ -Ga ₂ O ₃	Кубическая, возможно, структурный тип биксбиита	$Ia\bar{3}$	–
ε -Ga ₂ O ₃	Орторомбическая	$Pna2_1$	–

Таблица 3. Фазовый состав образцов Ga₂O₃, полученных прокаливанием обезвоженного кристаллогидрата Ga(NO₃)₃·nH₂O в кислороде при различной температуре

Температура прокаливания T_{calc} , °C	Продолжительность прокаливания t , мин.	Фазовая природа	Фазовый состав
500	360	Однофазный	γ -Ga ₂ O ₃
600	360	Гетерофазный	γ -Ga ₂ O ₃ + δ -Ga ₂ O ₃
750	360	Гетерофазный	δ -Ga ₂ O ₃ + γ -Ga ₂ O ₃
850	360	Гетерофазный	δ -Ga ₂ O ₃ + β -Ga ₂ O ₃
950	360	Однофазный	β -Ga ₂ O ₃


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов оксида галлия (III), синтезированных прокаливанием обезвоженных и измельченных образцов Ga(NO₃)₃·nH₂O в атмосфере кислорода при температурах $T_{\text{calc}} = 500$ – 950 °C (CoK α -излучение)

$T_{\text{calc}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению доли кубической δ-фазы Ga_2O_3 при незначительном присутствии кубической γ-фазы Ga_2O_3 .

Дальнейшее повышение температуры синтеза до $T_{\text{calc}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ также сопровождается перестройкой кристаллической структуры порошков оксида галлия (III). На дифрактограмме полностью отсутствуют рефлексы кубической γ-фазы, а к преобладающим рефлексам кубической δ-фазы Ga_2O_3 добавляется некоторое количество отражений, характерных для моноклинной β-фазы (рис. 3 и табл. 3). При температуре синтеза $T_{\text{calc}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ на дифрактограммах образцов оксида галлия (III) фиксируются рефлексы только моноклинной β-фазы Ga_2O_3 (рис. 3 и 4). Отсутствие на дифрактограммах отражений, характерных для других полиморфных модификаций оксида галлия (III), позволяет сделать вывод о том, что в настоящей работе при температуре $T_{\text{calc}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ синтезированы химически чистые однофазные порошки моноклинной β-фазы Ga_2O_3 (рис. 4).

Как следует из полученных экспериментальных РФА данных (рис. 3 и табл. 3), термическим разложением нитрата галлия (III) не удалось синтезировать две полиморфные модификации оксида галлия (III), а именно, гексагональную (ромбоэдрическую) α-фазу и орторомбическую ε-фазу (табл. 2).

Необходимо отметить, что значения межплоскостных расстояний синтезированных в настоящей работе образцов β-фазы Ga_2O_3 наиболее близки к литературным данным, полученным в последнее время [33, 34]. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм и литературных данных [32–34] рассчитаны параметры кристаллической решетки синтезированной в настоящей работе моноклинной β-фазы Ga_2O_3 (табл. 4) при помощи программы UnitCell с использованием регрессионного анализа [35]. Сопоставление с известными литературными данными полученных нами значений параметров кристаллической решетки моноклинной β-фазы Ga_2O_3 и объема элементарной ячейки демон-

Таблица 4. Параметры решетки β-фазы Ga_2O_3 , синтезированной при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$, найденные методом «TJB Holland & SAT Redfern 1995» при помощи программы Unitcell [35]

Параметр кристаллической решетки	Источник данных			
	[32]	[33]	[34]	Данная работа
<i>a</i> , нм	0.58	1.2227(1)	1.2214(3) 3)	1.22061
<i>b</i> , нм	0.304	0.30389(2)	0.30371(9)	0.30413
<i>c</i> , нм	1.223	0.58079(4)	0.57981(9)	0.57768
β, град.	103.7	103.820(6)	103.83(2)	103.3706
Объем элементарной ячейки V_{uc} , нм ³	0.2095	0.20955	0.20885	0.208636

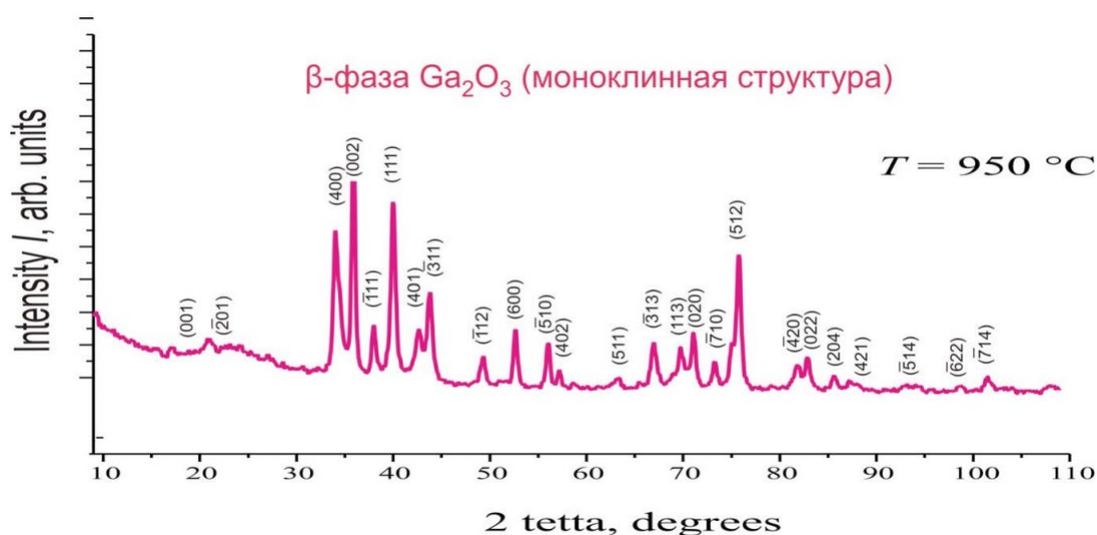


Рис. 4. Дифрактограмма образца β-фазы оксида галлия (III), синтезированного прокаливанием в кислороде при $T_{\text{calc}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

стрирует максимальное совпадение с результатами работы [34].

4. Заключение

Разработана методика синтеза порошков оксида галлия (III) с высокой степенью химической чистоты и максимальным выходом конечного продукта реакции. Взаимодействие металлического галлия с концентрированной азотной кислотой привело к образованию кристаллогидрата нитрата галлия (III) с общей формулой $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что полное термическое разложение нитрата галлия (III) и образование оксида галлия (III) достигаются при температуре $T_{\text{calc}} \geq 500$ °C. На основании данных метода ЛРСА установлено, что в диапазоне температуры прокаливания $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950$ °C соотношение атомов галлия и кислорода является постоянным в пределах погрешности метода, что соответствует стехиометрическому составу Ga_2O_3 и не зависит от температуры прокаливания. С помощью рентгеновской дифракции было подтверждено, что кристаллическая структура порошка оксида галлия (III), температура синтеза которого повышалась от $T_{\text{calc}} = 500$ °C до $T_{\text{calc}} = 950$ °C, подвергается перестройке с понижением симметрии от кубической структуры к моноклинной. Установленные параметры решетки синтезированной моноклинной фазы соответствуют эталонным, что свидетельствует о высокой степени структурного совершенства полученных образцов β -фазы Ga_2O_3 .

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Guo Y., Ma L., Mao K., Ju M., Bai Y., Zhao J., Zeng X. C. Eighteen functional monolayer metal oxides: wide bandgap semiconductors with superior oxidation resistance and ultrahigh carrier mobility. *Nanoscale Horiz.* 2019;4(3): 592–600. <https://doi.org/10.1039/C8NH00273H>
- Pearton S. J., Jiancheng Yang, Cary Patrick H., Ren F., Jihyun Kim, Tadjer Marko J., Mastro Michael A. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews.* 2018(5): 011301(1)–011301(56). <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

- Stepanov S. I., Nikolaev V. I., Bougrov V. E., Romanov A. E. Gallium oxide: properties and applications – a review. *Reviews on Advanced Materials Science.* 2016(44): 63–86. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26987785>

- Shin S. S., Lee S. J., Seok S. I. Exploring wide bandgap metal oxides for perovskite solar cells. *APL Materials.* 2019;7(2): 022401. <https://doi.org/10.1063/1.5055607>

- Shi J., Zhang J., Yang L., Qu M., Qi D.-C., Zhang K. H. L. Wide bandgap oxide semiconductors: from materials physics to optoelectronic devices. *Advanced Materials.* 2021;33(50): 2006230. <https://doi.org/10.1002/adma.202006230>

- Mirzaei A., Lee J.-H., Majhi S., Weber M., Bechelany M., Kim S. Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires. *Journal of Applied Physics.* 2019;126: 241102. <https://doi.org/10.1063/1.5118805>

- Neri G. First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors.* 2015;3(1): 1–20. <https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001>

- Vajhadin F., Mazloum-Ardakani M., Amini A. Metal oxide-based gas sensors for the detection of exhaled breath markers. *Medical Devices & Sensors.* 2021;4(1): e10161. <https://doi.org/10.1002/mds3.10161>

- Shalini Devi K., Anantharamakrishnan A., Krishnan U., Yakhmi J. Chemical sensors based on metal oxides. In: *Smart Sensors for Environmental and Medical Applications.* Hamida Hallil, Hadi Heidari (eds.). The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.; 2020. pp 103–127. <https://doi.org/10.1002/9781119587422.ch6>

- Pearton S., Yang J., Cary P. H., Ren F., Kim J., Tadjer M., Mastro M. A Review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews.* 2018;5: 011301. <https://doi.org/10.1063/1.5006941>

- Singh R., Lenka T. R., Panda D. K., Velpula R. T., Jain B., Bui H. Q. T., Nguyen H. P. T. The dawn of Ga_2O_3 HEMTs for high power electronics – a review. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2020;119: 105216. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105216>

- Alhalaili B., Al-Duweesh A., Popescu I. N., Vidu R., Vladareanu L., Islam M. S. Improvement of Schottky contacts of gallium oxide (Ga_2O_3) nanowires for UV applications. *Sensors.* 2022;22(5): 2048. <https://doi.org/10.3390/s22052048>

- Playford H. Y., Hannon A. C., Barney E. R., Walton R. I. Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction. *Chemistry – A European Journal.* 2013;19(8), 2803–2813. <https://doi.org/10.1002/chem.201203359>

- Yoshioka S., Hayashi H., Kuwabara A., Oba F., Matsunaga K., Tanaka I. Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2007;19(34): 346211. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346211>

15. McCandless J. P., Chang C. S., Nomoto K. ... Jena D. Thermal stability of epitaxial α - Ga_2O_3 and $(\text{Al,Ga})_2\text{O}_3$ layers on *m*-plane sapphire: *Applied Physics Letters*. 2021;119(6): 062102. <https://doi.org/10.1063/5.0064278>
16. Xue H., He Q., Jian G., Long S., Pang T., Liu M. An overview of the ultrawide bandgap Ga_2O_3 semiconductor-based Schottky barrier diode for power electronics application. *Nanoscale Research Letters*. 2018;13(1): 290. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2712-1>
17. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
18. Рябцев С. В., Шапошник А. В., Самойлов А. М., Синельников А. А., Солдатенко С. А., Кущев С. Б., Иевлев В. М. Тонкие пленки оксида палладия для газовых сенсоров. *Доклады Академии наук, серия: Физическая химия*. 2016;470(5): 550–553. <https://doi.org/10.7868/S0869565216290168>
19. Samoylov A., Ryabtsev S., Shaposhnik A., Kushev S., Soldatenko S., Ievlev V. Palladium oxide thin film for oxidizing gases detecting. *The 16-th International Meeting on Chemical Sensors IMCS 2016. Jeju, Jeju Island, Korea, July 10–13, 2016: Final Program & Abstracts Book*. 2016. 96 p.
20. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kushev S. B., Soldatenko S. A. Real microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detecting. *Science and Application of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF-2016) Çeşme, Izmir, Turkey, September 19–23, 2016. Book of Abstracts: Izmir Institute of Technology*. 2016. 44 p.
21. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Shaposhnik A. V., Samoylov A. M., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detecting. *Procedia Engineering*. 2016;168: 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.357>
22. Ievlev V. M., Ryabtsev S. V., Samoylov A. M., Shaposhnik A. V., Kushev S. B., Sinelnikov A. A. Thin and ultrathin films of palladium oxide for oxidizing gases detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018;255(2): 1335–1342. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>
23. Samoylov A. M., Ryabtsev S. V., Popov V. N., Badica P. Palladium (II) oxide nanostructures as promising materials for gas sensors. In book: *Novel nanomaterials synthesis and applications*. George Kyzas (ed.). UK, London: IntechOpen Publishing House, 2018. pp. 211–229. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72323>
24. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: basics in relation with gas sensing phenomena. Part I. Physical and chemical properties and sensor signal formation. *Inorganic Materials*. 2015;51(13): 1329–1347. <https://doi.org/10.1134/S002016851513004x>
25. Marikutsa A. V., Rummyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52(13): 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>
26. Гринвуд Н. Н., Эрншо А. М. *Химия элементов*. М.: Лаборатория знаний, 2008. Т. 1. – 601 с.; Т. 2. – 666 с.
27. Некрасов Б. В. *Основы общей химии*: в 2 т. Санкт-Петербург: Лань; 2003. 656 с.
28. Угай Я. А. *Неорганическая химия*: учебник для химических специальностей вузов. М.: Высшая школа; 1989. 483 с.
29. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: 1979. с. 92–101.
30. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. *Чистые химические вещества*. М.: Химия; 1974. 408 с.
31. Yoshioka S., Hayashi H., Kuwabara A., Oba F., Matsunaga K., Tanaka I. Structures and energetics of Ga_2O_3 polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007;19(34): 346211. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346211>
32. Geller S. Crystal structure of β - Ga_2O_3 . *The Journal of Chemical Physics*. 1960;33(3): 676–684. <https://doi.org/10.1063/1.1731237>
33. Welton-Holzer J., McCarthy G. North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1989).
34. Åhman J., Svensson G., Albertsson J. A reinvestigation of β -gallium oxide. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. 1996;52(6): 1336–1338. <https://doi.org/10.1107/S0108270195016404>
35. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997;61(404): 65–77. <https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07>

Информация об авторах

Самойлов Александр Михайлович, д. х. н., доцент, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>
samoylov@chem.vsu.ru

Копытин Станислав Сергеевич, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9353-0219>
kopytin-stanislav@rambler.ru

Орешкин Кирилл Владимирович, студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5886-263X>
oreschkin.kirill@yandex.com

Шевченко Елизавета Александровна, студентка кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

liza15-99@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022; одобрена после рецензирования 01.07.2022; принята к публикации 15.07.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9858>

Разработка биомиметических композитных стоматологических материалов на основе нанокристаллического гидроксиапатита и светоотверждаемого адгезива

П. В. Середин^{✉1}, Д. Л. Голощапов¹, Асаад А. Х. Альзубайди², В. М. Кашкаров¹, Н. С. Буйлов¹, Ю. А. Ипполитов³, Дж. Вонгсвивут⁴

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Кафедра технической инженерии медицинских инструментов, Инженерно-технический колледж,
Университет Аль-Баян,
Багдад, Ирак

³Воронежский государственный медицинский университет, кафедра детской стоматологии с ортодонтией,
ул. Студенческая, 11, Воронеж 394006, Российская Федерация

⁴ANSTO-Австралийский синхротрон,
800 Blackburn Road, Клейтон, Виктория 3168 Австралия

Аннотация

С использованием светоотверждаемого Бис-ГМА (Бисфенол А, глицидилметакрилат) адгезива и нанокристаллического карбонатзамещенного гидроксиапатита кальция (нано-кГАП), соответствующего по совокупности характеристик апатиту эмали и дентина человека, полученному из биогенного источника кальция – яичной скорлупы птиц, были синтезированы биомиметические адгезивы Бис-ГМА/нано-кГАП.

Введение и распределение наполнителя нано-кГАП в адгезивной матрице, а также его взаимодействие с молекулярными группами последней, приводили к появлению дополнительных связей за счёт большой удельной поверхности наночастиц филлера, о чем свидетельствуют данные ИК-Фурье-спектроскопии (FTIR). Подобрана концентрация нанонаполнителя, одновременно приводящая к повышенным значениям твердости по Виккеру (HV) и степени превращения при светоотверждении адгезива Бис-ГМА/нано-кГАП.

Этот результат окажет значительное влияние на последующее применение разработанных биомиметических адгезивов и клинические успехи реставрации зубов с использованием исследуемых композитов.

Ключевые слова: биомиметические стратегии, нанодентология, гидроксиапатит кальция, адгезивы

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, номер гранта 21-15-00026.

Доступ к научному оборудованию и методологии предоставлен при поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2021-1351.

Благодарности: Часть этого исследования была проведена с использованием канала инфракрасной микроскопии (IRM) на Австралийском синхротроне.

Для цитирования: Середин П. В., Голощапов Д. Л., Альзубайди Асаад. А. Х., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Вонгсвивут Дж. Разработка биомиметических композитных стоматологических материалов на основе нанокристаллического гидроксиапатита и светоотверждаемого адгезива. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9858>

✉ Середин Павел Владимирович, e-mail: paul@phys.vsu.ru

© Середин П. В., Голощапов Д. Л., Альзубайди Асаад. А. Х., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Вонгсвивут Дж., 2022



For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., AlZubaidi Asaad. A. H, Kashkarov V. M., Buylov N. S., Ippolitov Yu. A., Vongsvivut J. Engineering of biomimetic composite dental materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and light-curing adhesive. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9858>

1. Введение

Многочисленные инновации с применением биомиметических стратегий и нанотехнологий (нанодентология) дали значительный импульс в области инженерии, связанной с разработкой нового класса современных реставрационных адгезивных материалов [1]. Неоднократно было показано, что повышенные трофические, механические (твердость и прочность), физико-химические и эксплуатационные свойства адгезивной полимерной матрицы могут быть достигнуты за счет введения в ее состав различных неорганических микро- и нанонаполнителей [2, 3]. Один из применяемых наполнителей для стоматологических материалов и бондов является гидроксипатит кальция (ГАП). Высокая эффективность использования этого соединения обусловлена сходством его физико-химических характеристик с неорганическим компонентом костной и зубной ткани человека. Однако проблема оптимального содержания нанокристаллического наполнителя в полимерной матрице адгезива и ее связи с уровнем полимеризации и механической твердости по-прежнему остается не решенной.

Поэтому основной задачей нашей работы было определение адаптивного состава и молекулярных свойств биомиметического адгезива на основе Бис-ГМА (Бисфенол А, глицидилметакрилат), наполненного нанокристаллическим карбонатзамещенным гидроксипатитом (нано-кГАП), обеспечивающим высокую степень полимеризации и механическую твердость.

2. Методика получения и исследования образцов

Для получения биомиметических образцов в работе использовали коммерческий клей на основе Бис-ГМА (Бисфенол А-глицидилметакрилат). В качестве наполнителя для светоотверждаемого Бис-ГМА-адгезива применяли нанокристаллический карбонатзамещенный гидроксипатит кальция (нано-кГАП), соответствующий по совокупности признаков эмали и дентину человека [4–6]. Порошки нано-кГАП были получены методом влажной химии. Гидроксид кальция получали термическим отжигом из скорлупы куриных яиц [4].

Смешивание компонента нано-кГАП и адгезива осуществляли с помощью ультразвукового гомогенизатора QSonica Q55 в течение 30 с.

Для решения поставленных в работе задач, связанных с определением адаптивного состава и молекулярных свойств биомиметических нанонаполненных адгезивов, были синтезированы образцы с различным содержанием сырьевых компонентов (табл. 1).

Таблица 1. Состав синтезированных образцов биомиметических адгезивов

Образец	Бис-ГМА, мл	нано-кГАП, г
A	250	0.2
B	250	0.16
C	250	0.12
D	250	0.08
E	250	0.04
F	250	0.01

Полученные образцы исследовали с использованием метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), в том числе с применением синхротронной FTIR-микроспектроскопии на канале инфракрасной микроспектроскопии (Австралийский синхротрон, Виктория, Австралия). Микротвердость синтезированных образцов биомиметических адгезивов после их фотополимеризации с использованием ультрафиолетового диодного осветителя (ширина полосы 380–420 нм) в течении 60 с определяли по методике Виккера с использованием прибора для определения твердости под оптическим микроскопом.

2. Результаты и обсуждение

Измерение микротвердости в образцах биомиметических адгезивов Бис-ГМА/нано-кГАП проводили по методике Виккера. Число микротвердости (VN) в этом случае определяется из следующего выражения:

$$H_{\mu} = \frac{2P \sin(\theta / 2)}{d^2}, \quad (1)$$

где P – приложенная нагрузка, d – размер диагонали отпечатка; $\theta = 136^{\circ}$ – угол при вершине ромбовидного квадрата по Виккерсу.

Из анализа данных (см. рис. 1) видно, что микротвердость биомиметического адгезива Бис-

ГМА/нано-кГАП возрастает при добавлении нанокристаллического гидроксиапатита и достигает максимума при содержании ~ 0.16 г нано-кГАП в 250 мл адгезива Бис-ГМА. После этого наблюдается снижение значения микротвердости. Нелинейный характер зависимости значений микротвердости от содержания нано-кГАП обусловлен изменениями, происходящими в молекулярном составе образцов [7–10].

Хорошо известно, что степень превращения адгезивного материала можно определить с использованием данных FTIR [11]. Для этого необходимо определить отношение интегральных интенсивностей полос, относящихся к алифатическим (C=C) связям, к ароматическим (C=C) связям до процесса полимеризации и после его завершения. Долю алифатических связей C=C можно определить по интенсивности колебаний около 1637 см^{-1} , а долю ароматических (C=C) связей можно определить по интенсивности колебаний около 1610 см^{-1} . Расчеты проводились для 10 образцов стандартного адгезива Бис-ГМА и каждого из 10 образцов биомиметического адгезива в выборках. После этого определяли средние значения степени превращения для каждой группы образцов и рассчитывали стандартное отклонение, не превышающее 2 %. Результаты расчета показывают, что в случае использования оригинального адгезива на основе Бис-ГМА доля неполимеризованных связей со-

ставляет около $22.0 \pm 1.4\%$, что совпадает с расчетами, представленными для адгезива на основе Бисфенол А-глицидилметакрилат/2-гидроксиэтилметакрилат [11]. В то же время при добавлении нано-кГАП значение степени превращения начинает увеличиваться, достигает своего максимума при $\sim 93\%$, после чего наблюдается снижение степени превращения.

Сплайн-кривые микротвердости и степени превращения образцов в зависимости от доли нано-кГАП в составе биомиметического клея представлены вместе на рис. 1. Нетрудно заметить, что обе величины, отражающие как механические, так и молекулярные свойства синтезированных биомиметических адгезивов, имеют аналогичный характер в зависимости от содержания наполнителя. Параллельный графический анализ позволяет определить диапазон оптимальных составов биоадгезива, обеспечивающих максимальное значение как микротвердости, так и величины степени превращения при полимеризации. Из расчетов следует (см. рис. 1), что содержание нанокристаллического гидроксиапатита с характерными морфологическими характеристиками ($20 \times 20 \times 50\text{ нм}$) должно быть в пределах величины $\sim 0.125\text{--}0.135$ г на 250 мл Бис-ГМА (рис. 1).

До выполнения нашей работы было показано, что привлечение наночастиц приводит к улучшению ряда механических свойств стомато-

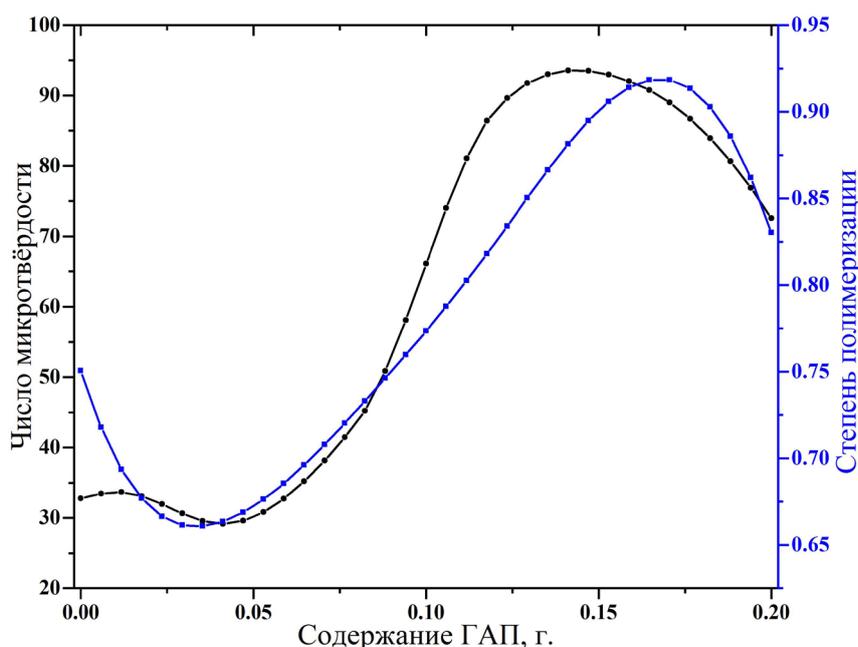


Рис. 1. Сравнение значения микротвердости H_{μ} (VН) и степени превращения для биомиметических клеев в зависимости от добавки нанонаполнителя

логических композитов. Добавление наполнителей (наночастиц кремния) в адгезионные системы влияет на улучшение механических свойств и модуля упругости, улучшает распределение напряжений, вызванных полимеризацией [12]. Результаты модификации клеевых систем на основе Бис-ГМА, TEGDMA и НЕМА с использованием нанокристаллитов ГАП из работы *Leitune* и др. [9] хорошо коррелируют с зависимостью механических свойств адгезива, наблюдаемой в нашей исследовательской работе.

Показано, что при использовании наночастиц ГАП со средним размером ~ 27 нм можно достичь повышенных значений микротвердости в диапазоне ~ 32.35 МПа. После этого с увеличением содержания наночастиц ГАП в клее было получено характерное снижение механических свойств. Однако в нашей работе удалось получить еще большие величины микротвердости (HV) за счет увеличения значения степени превращения, значительно превышающего 63.84 %. Последнее было достигнуто в [9] при добавлении 1 % ГАП по массе.

Как следует из полученных результатов (см. рис. 1), при модификации Бис-ГМА с использованием нано-кГАП можно достичь значения твердости по Виккерсу, превышающего твердость дентина, но меньше, чем для зубной эмали. [13, 14]. Это, вероятно, позволит эффективно перераспределить естественные нагрузки между анатомическими тканями.

Неоднократно отмечалось, что важным фактором процесса является размер частиц нано-наполнителя. Частицы большого размера могут привести к агломерации и ухудшению механических свойств поверхности раздела [15]. Однако большое влияние на конечные свойства модифицированного материала оказывает и тип нано-наполнителя. В отличие от ряда предыдущих подобных исследований, где для заполнения адгезионной системы применялись наночастицы ГАП и другие неорганические наноматериалы, в нашей работе использовались нанокристаллы карбонатзамещенного гидроксиапатита со средними размерами 20×20×50 нм, полученные по разработанной нами технологии [4]. Эти нанокристаллы характерны для нативной ткани зуба. Равномерное распределение наполнителя нано-кГАП в адгезивной матрице, а также взаимодействие с молекулярными группами наполнителя должно способствовать изменению молекулярных связей, что в итоге значительно улучшило механические характеристики материала.

3. Заключение

С применением светоотверждаемого Бис-ГМА (Бисфенол А, глицидилметакрилат) адгезива и нанокристаллического карбонатзамещенного гидроксиапатита кальция (нано-кГАП), соответствующих по совокупности характеристик апатиту эмали и дентина человека, полученному из биогенного источника кальция – яичной скорлупы птиц, были синтезированы биомиметические клеи Бис-ГМА/нано-кГАП.

Введение и распределение наполнителя нано-кГАП в адгезивной матрице, а также его взаимодействие с молекулярными группами последней приводили к изменению химических связей, о чем свидетельствовали данные инфракрасной Фурье-спектроскопии. Таким образом, при указанной концентрации нано-наполнителя одновременно были достигнуты повышенные значения твердости по Виккерсу (HV) и степени превращения при светоотверждении адгезива Бис-ГМА/нано-кГАП.

Этот результат окажет значительное влияние на последующее применение разработанных биомиметических адгезивов и клинические успехи реставрации зубов с использованием этих композитов.

Заявленный вклад авторов

Середин П. В. – задумал и спроектировал эксперименты, проанализировал данные, провел эксперименты, предоставил реагенты/материалы/инструменты для анализа и написал рукопись. Голощапов Д. Л. – реагенты/материалы/инструменты для анализа, эксперименты, анализировал данные, готовил рисунки и/или таблицы и писал рукопись. Ипполитов Ю. А. – реагенты/материалы/инструменты для анализа и написал рукопись. Альзубайди Асад. А. Х., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Вонгсвивут Дж. – проводили эксперименты. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Zafar M. S., Amin F., Fareed M. A., Ghabbani H., Riaz S., Khurshid Z., Kumar N. Biomimetic aspects of restorative dentistry biomaterials. *Biomimetics*.

2020;5(3): 34. <https://doi.org/10.3390/biomimetics5030034>

2. Alhenaki A. M., Attar E. A., Alshahrani A., Farooq I., Vohra F., Abduljabbar T. Dentin bond integrity of filled and unfilled resin adhesive enhanced with silica nanoparticles—an SEM, EDX, Micro-Raman, FTIR and micro-tensile bond strength study. *Polymers*. 2021;13(7): 1093. <https://doi.org/10.3390/polym13071093>

3. Timpe N., Fullriede H., Borchers L., Stiesch M., Behrens P., Menzel H. Nanoporous silica nanoparticles with spherical and anisotropic shape as fillers in dental composite materials. *BioNanoMaterials*. 2014;15(3–4): <https://doi.org/10.1515/bnm-2014-0010>

4. Seredin P. V., Goloshchapov D. L., Prutskij T., Ippolitov Yu. A. Fabrication and characterisation of composites materials similar optically and in composition to native dental tissues. *Results in Physics*. 2017;7: 1086–1094. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.025>

5. Goloshchapov D. L., Gushchin M. S., Kashkarov V. M., Seredin P. V., Ippolitov Y. A., Khmelevsky N. O., Akseenko A. Yu. XPS and XANES studies of biomimetic composites based on B-type nano-hydroxyapatite. *Results in Physics*. 2018;9: 1386–1387. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.065>

6. Goloshchapov D., Buylov N., Emelyanova A., Ippolitov I., Ippolitov Y., Kashkarov V., Khudyakov Y., Nikitkov K., Seredin P. Raman and XANES spectroscopic study of the influence of coordination atomic and molecular environments in biomimetic composite materials integrated with dental tissue. *Nanomaterials*. 2021;11(11): 3099. <https://doi.org/10.3390/nano11113099>

7. Provenzi C., Leitune V. C., Collares F. M., Trommer R., Bergmann C. P., Samuel S. M. Interface evaluation of experimental dental adhesives with nanostructured hydroxyapatite incorporation. *Applied Adhesion Science*. 2014;2(1): 2. <https://doi.org/10.1186/2196-4351-2-2>

8. Lezaja M., Jokic B. M., Veljovic D. N., Miletic V. Shear bond strength to dentine of dental adhesives containing hydroxyapatite nano-fillers. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2016;30(24): 2678–2689. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1197086>

9. Leitune V. C. B., Collares F. M., Trommer R. M., Andrioli D. G., Bergmann C. P., Samuel S. M. W. The addition of nanostructured hydroxyapatite to an experimental adhesive resin. *Journal of Dentistry*. 2013;41(4): 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.01.001>

10. Al-Hamdan R. S., Almutairi B., Kattan H. F., Alresayes S., Abduljabbar T., Vohra F. Assessment of hydroxyapatite nanospheres incorporated dentin Adhesive. A SEM/EDX, micro-Raman, microtensile

and micro-indentation study. *Coatings*. 2020;10(12): 1181. <https://doi.org/10.3390/coatings10121181>

11. Daood U., Swee Heng C., Neo Chiew Lian J., Fawzy A. S. In vitro analysis of riboflavin-modified, experimental, two-step etch-and-rinse dentin adhesive: Fourier transform infrared spectroscopy and micro-Raman studies. *International Journal of Oral Science*. 2015;7(2): 110–124. <https://doi.org/10.1038/ijos.2014.49>

12. Kasraei S., Khamverdi Z. Effect of nanofiller addition to an experimental dentin adhesive on microtensile bond strength to human dentin. *Journal of Dentistry of Tehran University of Medical Sciences*. 2009;6(2): 1–5.

13. del Pilar Gutiérrez-Salazar M., Reyes-Gasga J. Microhardness and chemical composition of human tooth. *Materials Research*. 2003;6(3): 367–373. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000300011>

14. Aydın B., Pamir T., Baltacı A., Orman M. N., Turk T. Effect of storage solutions on microhardness of crown enamel and dentin. *European Journal of Dentistry*. 2015;09(02): 262–266. <https://doi.org/10.4103/1305-7456.156848>

15. Souza G. M. D. Nanoparticles in restorative materials. In: *Nanotechnology in Endodontics*. Kishen A. (ed.). Springer International Publishing; 2015. pp. 139–171. http://link.springer.com/cgA-Pter/10.1007/978-3-319-13575-5_8

Информация об авторах

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>
paul@phys.vsu.ru

Голощачов Дмитрий Леонидович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1400-2870>
goloshchapov@phys.vsu.ru

Альзубайди Асаад. А. X, PhD, преподаватель, кафедра технической инженерии медицинских инструментов, Инженерно-технический колледж, Университет Аль-Баян (Багдад, Ирак).

<https://orcid.org/0000-0003-4852-0825>
Asaad.a@albayan.edu.iq

Кашкаров Владимир Михайлович, н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9460-9244>
vmkashkarov@gmail.com

Буйлов Никита Сергеевич, к. ф.-м. н., преподаватель, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1793-4400>
buylov@phys.vsu.ru

Ипполитов Юрий Алексеевич, д. м. н., профессор, заведующий кафедрой стоматологии института последипломного медицинского образования, Воронежский государственный медицинский уни-

верситет им. Н. Н. Бурденко (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9922-137X>
dsvgma@mail.ru

Jitraporn (Pimm) Vongsvivut, н. с., Австралийский синхротрон (Мельбурн, Австралия)

<https://orcid.org/0000-0003-0699-3464>
jitrapov@ansto.gov.au

Поступила в редакцию 04.04.2022; одобрена после рецензирования 01.07.2022; принята к публикации 15.07.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>**Влияние размеров пор на фазовые переходы в наночастицах тетрахлорцинка рублидия в пористых стеклянных матрицах**Л. С. Стеклёнева^{1,3✉}, А. А. Брянская¹, М. А. Панкова², С. В. Попов³, Л. Н. Коротков¹¹Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация²Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации,
пр-т Патриотов, 53, Воронеж 394065, Российская Федерация³Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия
имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»,
ул. Старых Большевиков, 54а, Воронеж 394064, Российская Федерация**Аннотация**

Известно, что в сегнетоэлектрических кристаллах с несоизмерными фазами ниже определенной температуры (T_i) развиваются локальные смещения отдельных атомов из исходных положений, образующие пространственную волну с длиной λ , которая несоизмерима с периодом решетки a , т. е. отношение λ/a иррационально. Длина волны возрастает с понижением температуры, достигая вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c величины сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов, как, например, в модельном кристалле тетрахлорцинка рублидия (Rb_2ZnCl_4).

В ультрадисперсных кристаллах Rb_2ZnCl_4 увеличению λ препятствуют размеры кристаллита. В связи с этим можно ожидать, что физические свойства нанокристаллического тетрахлорцинка рублидия будут существенно отличаться от свойств объемного образца.

Одним из способов получения наноразмерных сегнетоэлектриков является метод, основанный на внедрении материала в пористые матрицы с нанометровым размером сквозных пор из раствора. Этот метод был применен в данной работе, целью которой стало изучение влияния размеров кристаллитов ультрадисперсного тетрахлорцинка рублидия на его диэлектрические свойства и реализующиеся в нанокристаллитах фазовые состояния.

Для эксперимента использовали образцы поликристаллического Rb_2ZnCl_4 и композитов, полученных инкорпорацией соли Rb_2ZnCl_4 из водного раствора в матрицы пористого оксида кремния со средним диаметром сквозных пор 46 и 5 нм (RS-46 и RS-5 соответственно). В пределах интервала 100–350 К изучены зависимости их диэлектрической проницаемости от температуры. Определены значения температур переходов в несоизмерную (T_i) и сегнетоэлектрическую (T_c) фазы, а также температуры замедления подвижности границ сегнетоэлектрических доменов в нанокристаллитах тетрахлорцинка рублидия в составе композита RS-46. В частицах Rb_2ZnCl_4 в составе композита RS-5 реализуется только переход в несоизмерную фазу, который в отличие от объемного материала демонстрирует черты фазового перехода первого рода.

Ключевые слова: несоизмерная фаза, композит, пористое стекло, сегнетоэлектрический фазовый переход, диэлектрическая проницаемость

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90164.

Благодарности: авторы благодарны Rysiakiewicz–Pasek E. за любезно предоставленные пористые стеклянные матрицы, а также Каширину М.А. за помощь при проведении рентгено-дифракционного эксперимента.

✉ Стеклёнева Любовь Сергеевна, e-mail: lubov_stekleneva@mail.ru

© Стеклёнева Л. С., Брянская А. А., Панкова М. А., Попов С. В., Коротков Л. Н., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Стекленева Л. С., Брянская А. А., Панкова М. А., Попов С. В., Коротков Л. Н. Влияние размеров пор на фазовые переходы в наночастицах тетрахлорцинка рубидия в пористых стеклянных матрицах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 362–368. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>

For citation: Stekleneva L. S., Bryanskaya A. A., Pankova M. A., Popov S. V., Korotkov L. N. Effect of pore sizes on phase transitions in rubidium tetrachlorozincate nanoparticles in porous glass matrices. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 362–368. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>

1. Введение

Кристаллы с несоизмеримыми фазами представляют собой кристаллические структуры, в которых при определенной температуре развиваются локальные смещения отдельных атомов из исходных положений, образующие пространственную волну с длиной λ , которая несоизмерима с периодом решетки a , т. е. отношение λ/a иррационально. В более общем смысле любой материал можно считать несоизмеримым, если присутствуют два или более элемента трансляционной симметрии, которые взаимно несоизмеримы [1, 2].

Интерес к кристаллам с несоизмеримыми фазами связан с тем, что несоизмерная модуляция нарушает трансляционную симметрию, так что кристалл не находится в истинном кристаллическом состоянии. Форма волны пространственной модуляции, изначально описываемая как синусоидальная, эволюционирует с температурой. Ее период увеличивается по мере удаления от температуры несоизмерного фазового перехода (T_i), а сама она превращается в структуру, называемую солитонной.

Модельным сегнетоэлектриком с несоизмерной фазой является тетрахлорцинка рубидия (Rb_2ZnCl_4) [1–3].

Переход из нормальной параэлектрической в несоизмерную фазу в нем реализуется при температуре, называемой температурой Лифшица $T_i \approx 303$ К, а из несоизмерной в соразмерную сегнетоэлектрическую – при температуре $T_C \approx 192$ К [1, 3].

Ниже T_i длина волны λ в тетрахлорцинка рубидия возрастает с понижением температуры, достигая вблизи T_C величины сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов [3].

Однако в ультрадисперсных кристаллах неограниченному увеличению длины λ , очевидно, препятствуют размеры кристаллита. Естественно ожидать, что это обстоятельство может заметно повлиять на фазовые состояния, реализующиеся в материале и существенно изменить его физические свойства.

Следует заметить, что свойства «обычных» наноразмерных сегнетоэлектриков интенсив-

но изучаются уже продолжительное время [4–10], тогда как физические процессы, реализующиеся в наноразмерных сегнетоэлектриках с несоизмеримыми фазами, до сих пор практически не исследованы.

Среди различных способов получения нанокристаллических материалов, пожалуй, наиболее простым является метод инкорпорации вещества в пористые матрицы с нанометровым размером сквозных пор из жидкого состояния [11].

Этот метод и был использован в данной работе, целью которой стало изучение влияния размеров кристаллитов ультрадисперсного тетрахлорцинка рубидия на его диэлектрические свойства и реализующиеся в нем фазовые состояния.

2. Методика эксперимента и образцы

Для экспериментов использовали нанокристаллический Rb_2ZnCl_4 , входящий в состав композитов, полученных инкорпорацией соли тетрахлорцинка рубидия из водного раствора в пластины пористого диоксида кремния с внешними размерами $10 \times 10 \times 0.5$ и $8.5 \times 4.5 \times 0.65$ мм и средними диаметрами сквозных пор ~ 46 и 5 нм, соответственно. (Для обозначения этих композитов далее приняты аббревиатуры: RS-46 и RS-5.)

Технология изготовления пористых стекол с развитой сетью сквозных пор подробно изложена в [12]. Используемые в данной работе пористые стекла в исходном состоянии имели относительный объем незаполненных пор 55 и 36 % для RS-46 и RS-5 соответственно.

Внедрение соли тетрахлорцинка рубидия в подвергшиеся предварительной термообработке пористые стеклянные пластины осуществляли из насыщенного раствора соли Rb_2ZnCl_4 в воде при температурах 90–98 °С около 3.5 часов. По завершению этой процедуры образцы высушивали в термостате с постепенным повышением температуры до 350 °С для удаления остаточной влаги. Продолжительность сушки составляла около 10 часов.

Методом взвешивания было найдено, что относительный объем внедренного вещества в пористой матрице со средним диаметром пор

около 46 нм составил $\approx 19\%$, а в матрице с средним диаметром пор около 5 нм – $\approx 15\%$. Доля Rb_2ZnCl_4 по отношению к объёму всего образца в обоих случаях была около 8 %.

Рентгенофазный анализ синтезированных композитов был проведен с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker «D2 PHASER» (Cu-K α -излучение). Полученная для композита RS-5 дифрактограмма изображена на рис. 1. Видно, что угловая зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния может быть представлена в виде характерного для стекол размытого максимума в окрестностях угла $2\theta \approx 24$ град и отчетливых пиков интенсивности, соответствующих кристаллической решетке объемного тетрахлорцинка рубидия.

По данным рентгенодифракционного анализа с помощью специализированной программы TOPAS 4.2 [13] были определены средние размеры частиц (d) Rb_2ZnCl_4 , входящих в состав композитов. Сделанные оценки дали $d \approx 51$ и 18 нм для RS-46 и RS-5 соответственно.

Наряду с композиционными материалами в эксперименте для проведения сравнительного анализа был использован образец объемного (поликристаллического) тетрахлорцинка рубидия, изготовленный методом компактирования из соли Rb_2ZnCl_4 .

Идентификация структурных фазовых переходов проводилась с посредством анализа результатов измерений диэлектрического отклика в интервале температур 100–350 К.

Перед проведением измерений на большие поверхности образцов наносили токопроводящую пасту, которая после высыхания образовывала электроды «плоского конденсатора». Образцы устанавливали во вмонтированную в криостат измерительную ячейку, содержащую платиновый термометр сопротивления, позволяющий контролировать температуру образца с погрешностью, не превышающей ± 0.2 К. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 10 кГц в ходе охлаждения/нагрева образца со скоростью 1–2 К/мин.

Каждый измерительный цикл предварялся прогревом образца вместе с измерительной ячейкой в вакууме при температуре около 380 К для удаления адсорбированной из воздуха влаги.

3. Результаты эксперимента и дискуссия

Результаты эксперимента в виде графиков температурных зависимостей ϵ представлены на рис. 2. В случае поликристаллического тетрахлорцинка рубидия (рис. 2а), на кривых $\epsilon(T)$ можно выделить два максимума. Максимум

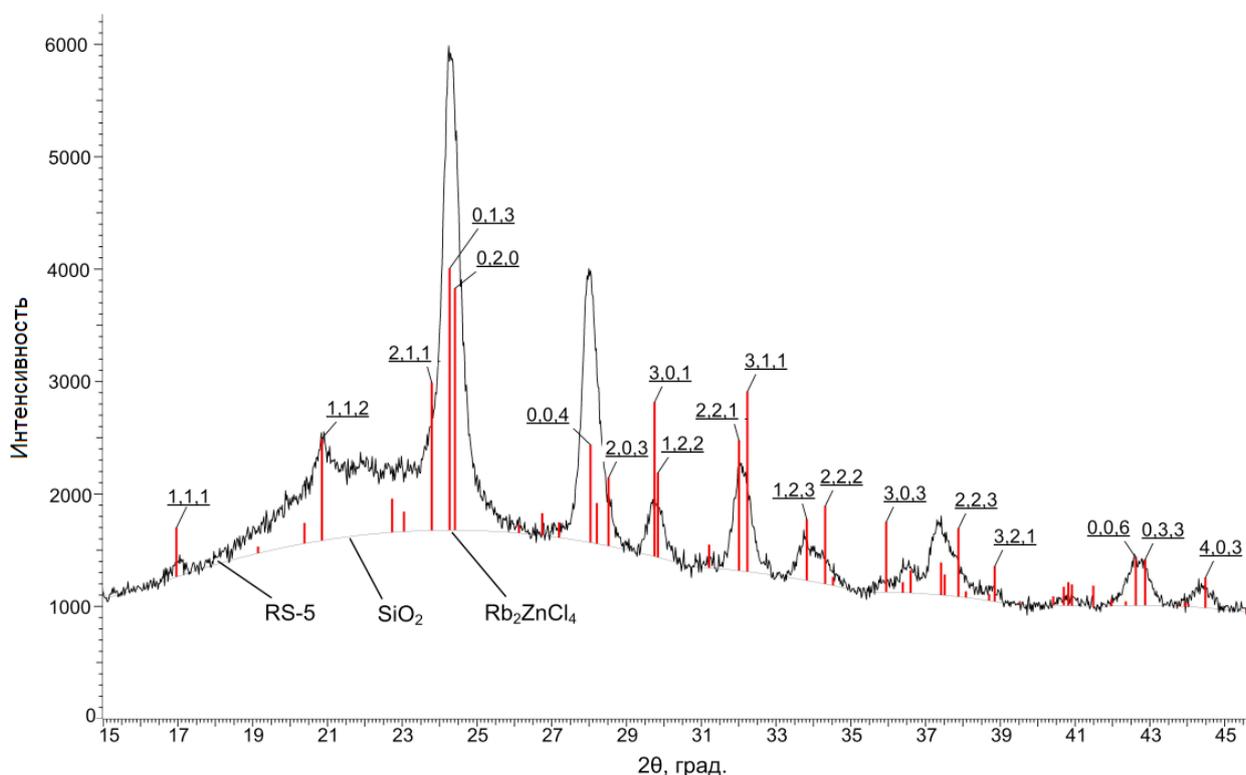


Рис. 1. Рентгенограмма образца композита RS-5

диэлектрической проницаемости, локализованный в окрестностях температуры $T_i \approx 307$ К, обусловлен переходом из нормальной параэлектрической фазы в несоразмерную. Его позиция на зависимостях $\epsilon(T)$ при нагреве и охлаждении образца остается практически неизменной, что является характерным признаком структурного фазового перехода второго рода.

Положение второго максимума ϵ наблюдается при охлаждении образца при температуре $T_{cc} \approx 187$ К, а при нагреве – при $T_{ch} \approx 196$ К. Этот максимум ϵ соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу. Его смещение в зависимости от режима измерения (нагрев/охлаждение) показывает, что сегнетоэлектрический фазовый переход в объемном Rb_2ZnCl_4 относится к фазовым переходам первого рода, что согласуется с известными литературными данными [1, 2].

Диэлектрические свойства композита RS-46 отчасти уже обсуждались ранее в [14]. На зависимостях $\epsilon(T)$ обнаружены особенности около 160, 245 и 307 К (рис. 2 б). Максимум ϵ около 307 К, как и в поликристаллическом образце, обусловлен переходом из несоразмерной в параэлектрическую фазу в частицах внедренного Rb_2ZnCl_4 . Вблизи этого максимума наблюдается размытый пик теплоемкости C_p (вставка к рис. 2). Надо заметить, что соответствующая ему температура (≈ 285 К) несколько ниже T_i . Выяснение этого обстоятельства требует дополнительных исследований.

Ступенькообразной аномалии ϵ около 240 К, регистрируемой при охлаждении образца, соответствует максимум теплоемкости, наблюдаемый вблизи 232 К, что проиллюстрировано на вставке к рис. 2. Данный максимум C_p имеет специфическую форму, характерную для монокристаллического Rb_2ZnCl_4 в области температур, соответствующих сегнетоэлектрическому фазовому переходу [15].

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости, измеренных в ходе нагрева образца, каких-либо особенностей диэлектрического отклика, указывающих на сегнетоэлектрический фазовый переход, выявлено не было.

Наряду с этим размытый максимум ϵ наблюдается при температуре $T^* \approx 160$ К (на кривой охлаждения его позиция смещается к 158 К). Он имеет почти симметричную форму, при этом температурный гистерезис образует только его правый склон. Примечательно, что какие-либо

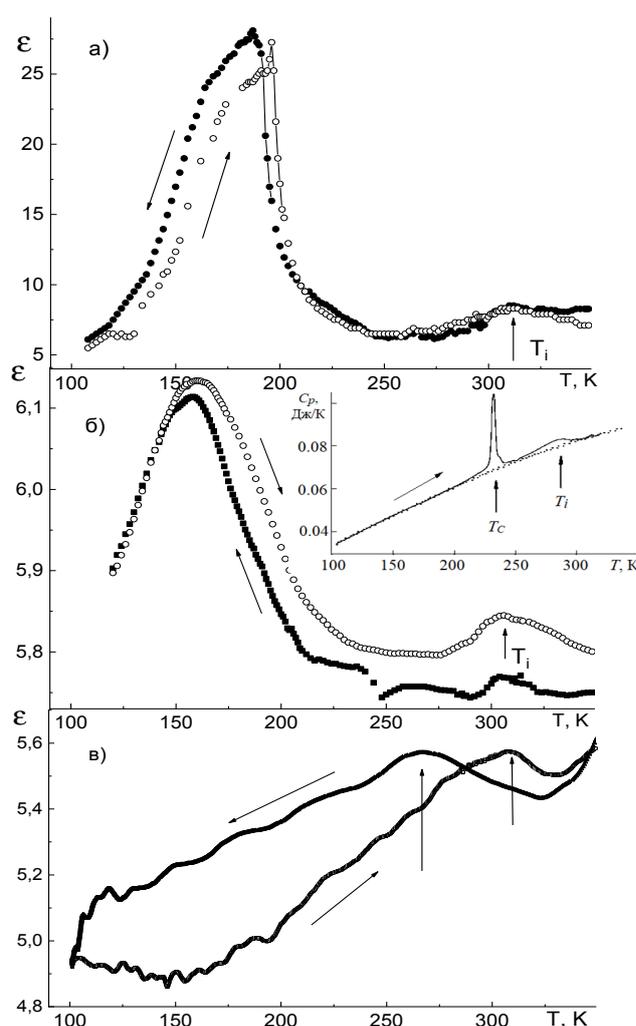


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для кристаллического образца Rb_2ZnCl_4 (а) и композитов RS-46 (б) и RS-5 (в), полученные в ходе нагрева и охлаждения. На вставке показана температурная зависимость удельной теплоемкости композита RS-46 [11]

особенности на зависимости $C_p(T)$ в окрестностях T^* не были выявлены.

Это обстоятельство позволяет предположить, что обсуждаемый максимум ϵ обусловлен фазовым переходом в границах сегнетоэлектрических доменов и связанным с этим замораживанием их подвижности. Данное явление известно для монокристаллического тетрахлорцинка рубидия [15-17]. При этом, в случае кристаллов с высоким содержанием дефектов кристаллической решетки, в окрестностях температуры замораживания T^* наблюдается размытый максимум диэлектрического отклика [15].

Следует отметить, что температурные зависимости диэлектрической проницаемости,

полученные при нагреве и охлаждении исследуемого материала не совпадают, образуя температурный гистерезис ϵ в широком интервале температур, лежащем выше температуры замораживания подвижности доменных границ T^* . Однако при $T < T^*$ температурный гистерезис ϵ не наблюдаются.

В случае монокристаллического образца наблюдается аналогичное поведение диэлектрического отклика [15–17]. Но в отличие от обсуждаемого композиционного материала в монокристалле Rb_2ZnCl_4 температурный гистерезис ϵ ограничен снизу температурой T^* , а сверху температурой Лифшица T_l . По мнению авторов, исследовавших это явление в Rb_2ZnCl_4 [15–17] аномально широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости вызван закреплением доменных границ и солитонов на дефектах решетки.

Благодаря сильному взаимодействию с дефектами полярные области могут быть «затянуты» в неполярную фазу в ходе нагрева образца из сегнетоэлектрической фазы [18]. Вероятно, по этой причине зависимость $\epsilon(T)$ при нагреве композита RS-46 проходит выше температурной зависимости ϵ , полученной в ходе его охлаждения.

Рассмотрим теперь диэлектрические свойства композита RS-5 (рис. 2в). В окрестностях T_l виден небольшой максимум диэлектрической проницаемости. На кривой охлаждения его позиция соответствует температуре ≈ 268 К, а на кривой нагрева ≈ 307 К. Обнаруженный температурный гистерезис T_l говорит в пользу того, что в кристаллитах тетрахлорцинка рубидия, инкорпорированных в пористый диоксид кремния со средним диаметром пор около 5 нм, переход из нормальной параэлектрической фазы в несоответствующую приобрел черты фазового перехода первого рода. По-видимому, гистерезис T_l обусловлен закреплением несоответствующей волны атомных смещений дефектами решетки, включая дефекты, локализованные на поверхности частиц, и последующим ее отрывом от стопоров при «перегреве», или «переохлаждении» образца относительно температуры фазового равновесия.

Каких-либо особенностей диэлектрического отклика, свидетельствующих о сегнетоэлектрическом фазовом переходе, или переходе в доменной структуре на зависимостях $\epsilon(T)$ в условиях эксперимента не выявлено. Поэтому можно заключить, что сегнетоэлектрическая фаза в частицах Rb_2ZnCl_4 в составе композита RS-5 не реализуется.

Наряду с этим заметим, что температурный гистерезис ϵ для композита RS-5 распространяется на всю область температур, доступных в эксперименте, что указывает на наличие метастабильных состояний в материале и их релаксацию в широком интервале температур. По-видимому, существование столь широкого температурного гистерезиса ϵ является общим свойством сегнетоэлектриков с несоответствующими фазами, инкорпорированных в пористые матрицы [19].

В отличие от композита RS-46, зависимость $\epsilon(T)$ при нагреве, проходит ниже температурной зависимости ϵ , полученной в ходе охлаждения образца. Это косвенно говорит в пользу того, что области сегнетоэлектрической фазы, дающие обычно значительный вклад в диэлектрический отклик, в случае композита RS-5 не формируются.

4. Выводы

На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Температура Лифшица $T_l \approx 307$ К в кристаллитах тетрахлорцинка рубидия Rb_2ZnCl_4 , локализованных в порах диоксида кремния, средний диаметр которых составляет 46 и 5 нм, слабо изменяется по сравнению с температурой T_l в массивном образце. Вместе с тем, фазовый переход приобретает черты фазового перехода первого рода, которые наиболее отчетливо выражены в случае частиц Rb_2ZnCl_4 , входящих в состав композита RS-5. Для этого материала температура перехода из несоответствующей в параэлектрическую фазу остается приблизительно такой же, как и у массивного образца. Однако при обратном ходе температуры значение T_l понижается до ≈ 268 К. Это показывает, что взаимодействие частиц тетрахлорцинка рубидия с матрицей стабилизирует неполярную соответствующую фазу. Данное взаимодействие, по-видимому, носит преимущественно химический характер, поскольку переход в несоответствующую фазу не сопровождается ни появлением поляризации, ни заметной деформацией решетки Rb_2ZnCl_4 .

2. Переход из несоответствующей в соответствующую сегнетоэлектрическую фазу в нанокристаллитах Rb_2ZnCl_4 , входящих в состав композита RS-5 условиях эксперимента не наблюдается.

3. В частицах тетрахлорцинка рубидия, локализованных в пористой матрице из диоксида кремния со средним размером пустот ≈ 46 нм, реализуется переход в сегнетоэлектрическую фазу. Температура этого перехода по совокуп-

ным данным диэлектрических и калориметрических измерений составляет около 240 К. Это приблизительно на 50 К выше по сравнению с аналогичным переходом в монокристаллическом материале.

4. Максимум диэлектрической проницаемости, наблюдаемый около 160 К для композита RS-46 соответствует аномалии диэлектрической проницаемости, обусловленной перестройкой в доменной структуре монокристаллического Rb_2ZnCl_4 с высокой концентрацией дефектов [15]. Это позволяет утверждать, что при низких температурах в кристаллитах тетрагидрохлоридата рубидия, инкорпорированных в диоксид кремния, содержащий сквозные поры со средним диаметром около 46 нм, образуются сегнетоэлектрические домены, подвижность которых существенно замедляется вблизи температуры ≈ 160 К, как и в объемном монокристалле Rb_2ZnCl_4 .

Заявленный вклад авторов

Коротков Л. Н. – идея научного исследования. Стеклёнева Л. С. – проведение эксперимента. Брянская А. А. – подготовка образцов к эксперименту. Панкова М. А. – подготовка рукописи. Попов С. В. – аттестация образцов, обработка экспериментальных данных и подготовка рисунков.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Cummins H. Z. Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases. *Physics Reports*. 1990;185(5-6): 211–409. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90058-a](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90058-a)

2. Гриднев С. А., Коротков Л. Н. *Неупорядоченные полярные диэлектрики. От кристалла к дипольному стеклу и хаосу*. Palmarium Akademik Publishing; 2013. 170 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26049698>

3. Багаутдинов Б. Ш., Шехтман В. Ш. Эволюция структуры Rb_2ZnCl_4 в температурном диапазоне 4.2–310 К. *Физика твердого тела*. 1999;41(6): 1084–1090. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20500966>

4. Tarnavich V. V., Sidorkin A. S., Korotkova T. N., Rysiakiewicz-Pasek E., Korotkov L. N., Popravko N. G. “Restricted Geometry” Effect on Phase Transitions in KDP, ADP, and CDP Nanocrystals. *Crystals*. 2019;9(11): 593. <https://doi.org/10.3390/cryst9110593>

5. Mikhaleva E. A., Flerov I. N., Kartashev A. V., Gorev M. V., Molokeyev M. S., Bogdanov E. V., Bondarev V. S., Korotkov L. N., Rysiakiewicz-Pasek E. Effect of restricted geometry and external pressure on the phase transitions in ammonium hydrogen sulfate confined in a nanoporous glass matrix. *Journal of Materials Science*. 2018;53(17): 12132–12144. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2467-1>

6. Набережнов А. А., Стукова Е. В., Алексеева О. А., Новикова С. А., Franz A.. Эффекты, связанные с ограниченной геометрией, в нанокompозитах на основе мезопористых матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15, содержащих наночастицы нитрита натрия. *Журнал технической физики*. 2019;89(12): 1965–1970. <https://doi.org/10.21883/jtf.2019.12.48497.207-19>

7. Бескровный А. И., Василовский С. Г., Вахрушев С. Б., Курдюков Д. А., Зворыкина О. И., Набережнов А. А., Окунева Н. М., Товар М., Rysiakiewicz-Pasek E., Jagus P. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы. *Физика твердого тела*. 2010;52(5): 1021–1025. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20321240>

8. Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B., Kumzerov Y. A., Fokin A. V. Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles. *Ferroelectrics*. 2021;575(1): 75–83. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888229>

9. Nguyen H. T., Chau M. T. Structural and dielectric studies of three-phase composite containing multi-walled carbon nanotubes, nanodispersed silica AND KDP. *Phase Transitions*. 2020;93(10-11): 1080–1088. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1839753>

10. Mikhaleva E. A., Flerov I. N., Bogdanov E. V., Bondarev V. S., Gorev M. V., Rysiakiewicz-Pasek E. Size effect on sensitivity to external pressure and caloric effects in TGS: ceramics and nanocomposites. *Materials Today Communications*. 2020;25: 101463. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101463>

11. Kumzerov Y., Vakhrushev S. Nanostructures within porous materials. In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Volume 10*. H. S. Nalwa (ed.). New York: American Scientific Publishers; 2003. pp. 811–849.

12. Андреева О. В., Обыкновенная И. Е. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможности использования в оптическом эксперименте. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010;1(1): 37–53. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15648759>

13. Bruker AXS TOPAS V4. *General profile and structure analysis software for powder diffraction data*. User’s Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS; 2008.

14. Коротков Л. Н., Стеклёнева Л. С., Флеров И. Н., Михалева Е. А., Рыськевич-Пасек Е.,

Молокеев М. С., Бондарев В. С., Горев М. В., Сысов О. И. Структура, диэлектрические и тепловые свойства тетрахлорцинка рубидия в пористых стеклах. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2019;83(9): 1179–1183. <https://doi.org/10.1134/s0367676519090138>

15. Струков Б. А., Белов А. А., Горшков С. Н., Кожевников М. Ю. Теплопроводность и теплоемкость кристаллов Rb_2ZnCl_4 в области несоответственной фазы. *Известия Академии наук СССР. Серия физическая*. 1991;55(3): 470–473.

16. Гриднев С. А., Горбатенко В. В., Прасолов Б. Н. О фазовом переходе в доменной стенке в Rb_2ZnCl_4 вблизи 150 К. *Кристаллография*. 1997;42(4): 730–734. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32554036>

17. Gridnev S. A., Shuvalov L. A., Gorbatenko V. V., Prasolov B. N. “Freezing” of domain structure in Rb_2ZnCl_4 . *Ferroelectrics*. 1993;140(1): 145–149. <https://doi.org/10.1080/00150199308008277>

18. Гриднев С. А., Горбатенко В. В., Прасолов Б. Н. Диэлектрическая релаксация в несоответственной фазе Rb_2ZnCl_4 . *Известия Академии наук СССР. Серия физическая*. 1993;57(3): 97–100. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=31988409>

19. Korotkov L. N., Stekleneva L. S., Logoshina E. M., Pankova M. A. Dielectric response of Rb_2ZnCl_4 within porous aluminum oxide. *Ferroelectrics*. 2020;567(1): 74–81. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791589>

Информация об авторах

Стеклёнева Любовь Сергеевна, учебный мастер II категории кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; преподаватель кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация.

<https://orcid.org/0000-0002-5460-2870>
lubov_stekleneva@mail.ru

Брянская Александра Александровна, студентка кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация.

<https://orcid.org/0000-0002-1848-0554>
Aleksbrianskaya@yandex.ru

Панкова Маргарита Александровна, к. т. н., старший преподаватель кафедры математики и моделирования систем, Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, Воронеж, Российская Федерация.

<https://orcid.org/0000-0002-5985-9018>
m_a_pankova@mail.ru

Попов Сергей Викторович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики и химии, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация.

<https://orcid.org/0000-0003-2218-5811>
nikiforovatl@yandex.ru

Коротков Леонид Николаевич, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация.

<https://orcid.org/0000-0002-5350-5841>
l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021; одобрена после рецензирования 10.08.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.971

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

Анализ вариации свойств поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных разными методами

В. В. Сызранцев 

Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова,
просп. Исаева, 100, Грозный 364051, Российская Федерация

Аннотация

Проведено сравнительное исследование поверхностных свойств наночастиц кремнезема и оксида алюминия, синтезированных различными методами.

С помощью инфракрасной спектроскопии показано, что разные методы синтеза влияют на изменение поверхностных свойств наночастиц при сохранении фазового состава материала. Показана связь между типами поверхностных центров, их силой и взаимодействием наночастиц с дисперсионной средой. В частности, наблюдалась значительная разница в силе активных центров для всех образцов, которая отразилась на реологии наножидкостей на основе эпоксидной смолы. Это указывает на важность точного описания свойств поверхности наночастиц, поскольку они определяют их взаимодействие с другими материалами.

Рассмотрены возможности оценки интенсивности взаимодействия частица-среда через величину фрактальной размерности. Выявлено существенное изменение в ее величине при вариации метода синтеза наночастиц. Обсуждено практическое проявление интенсивности взаимодействия частица-среда через величины дзета-потенциала и межфазного слоя создаваемых наночастицей.

Ключевые слова: наночастицы, поверхностные центры, межфазный слой, дзета-потенциал, синтез наночастиц

Благодарности: Автор выражает благодарность д. х. н., проф. Е. И. Паукштису (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) и к. ф.-м. н. К. В. Зобову (ИТПМ им. С. А. Христиановича СО РАН) за плодотворное обсуждение результатов работы.

Для цитирования: Сызранцев В. В. Контроль изменений свойств поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных разными методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 369–378. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

For citation: Syzrantsev V. V. Analysis of the variations in the surface properties of SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles obtained by different synthesis methods. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 369–378. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

 Сызранцев Вячеслав Валерьевич, e-mail: vvveliga@mail.ru

© Сызранцев В. В., 2022



1. Введение

Наночастицы являются распространенным классом материалов, и хотя их свойства в значительной мере изучены, мало кто обращает внимание, что ряд характеристик наночастиц при одинаковом химическом и фазовом составе определяется условиями синтеза и может значительно варьироваться [1]. В настоящее время существуют десятки, а для некоторых веществ, сотни методов синтеза наночастиц. Каждый из них осуществляется при определенных условиях, приводящих к формированию частиц со своей кристаллической и поверхностной структурой. В результате синтезированные разными методами порошки имеют различную эффективность применения в разных приложениях. И потребители вынуждены выбирать их среди множества аналогов в процессе непосредственных испытаний. При отсутствии единого метода характеристики наночастиц это оказывается единственным достоверным методом.

Зачастую, говоря о том, что свойства наночастиц разительно отличаются от свойств массивных материалов, эти отличия относят только к возрастающему влиянию величины поверхности, доля которой по отношению к объему растет с уменьшением размера частиц [2]. Однако изменения свойств самой поверхности при всей ее важности для нанообъектов не учитываются. Это могут быть дефекты поверхности (вариация локального координационного числа, двойникование, изменение кристаллографических плоскостей, пористость), наличие и состав функциональных групп, их неоднородность. Но на практике эти факторы оказываются недооцененными, за исключением только лиофобности, хотя, и играют огромную роль в вопросах взаимодействия частиц с дисперсионной средой.

Известно, что поверхностная энергия пропорциональна количеству разорванных связей в поверхностных атомах, умноженному на энергию этой связи. В случае частиц, имеющих строгую кристаллическую решетку (металлов), эта оценка позволяет получить данные по их температуре плавления [3–5], оценить другие термодинамические величины [6, 7] и поверхностную энергию [8].

Ситуация с оксидными и более сложными частицами не так однозначна.

Во-первых, при описании таких наночастиц акцент в основном делается на их состав (чистоту), размер, аналогично объемным материалам.

Во-вторых, частицы могут представлять смесь кристаллических фаз, а могут и вовсе быть рентгеноаморфными, имея только ближний порядок [9, 10]. Вследствие того, что поверхностная энергия может быть разной для разных кристаллографических плоскостей на поверхности частицы [11], идентичность таких частиц может оказаться под вопросом.

В-третьих, поверхность наночастиц может обладать специфическими особенностями, учет которых для нанообъектов является существенным, в отличие от поверхности массивного материала. Это могут быть: пористость поверхности, сила и концентрация кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) или Бренстеда (БКЦ) [12], деформируемость и упругость соседних кластеров, составляющих частицу.

Для газофазного синтеза определяющими факторами являются скорость охлаждения, а также механические и тепловые свойства охлаждающего газа и испаренных материалов [13–16]. Кроме этого, высокая скорость охлаждения пара может привести к фиксации метастабильного состояния части кластеров, создавая соотношение поверхностной и объемной энергий, характерных для другого размера наночастиц. Для жидкофазного синтеза результат определяется типом процесса, типом реагента, pH, концентрацией прекурсора, температурой, продолжительностью процесса [17]. Такая многокомпонентная чувствительность условий в зоне синтеза приводит к значительной вариации размеров наночастиц, их распределений по размерам и поверхностных характеристик. Например, при криохимической конденсации паров серебра [18] наблюдались различные фрактальные размерности частиц в зависимости от растворителя: 1.9 (изопропанол), 1.7 (ацетонитрил), 1.5 (толуол). При этом средний размер первичных частиц во фрактальном кластере составлял 16.0, 21.0 и 9.4 нм соответственно.

Один из самых очевидных методов определения различия взаимодействия наночастиц разного происхождения со средой, в которую они диспергированы, состоит в определении ее вязкости. Обзор экспериментальных работ по этой теме [19, 20] показывает, что увеличение концентрации и уменьшение размера частиц приводит к увеличению вязкости. Однако экспериментальные данные существенно расходятся у разных авторов и значительно превышают расчетные величины по формуле Бэтчелора [21], широко применяемой для суспензии с ми-

кросчастцами. Этот факт может быть объяснен только вариацией взаимодействия жидкости и наночастиц [22] с различиями в поверхностной структуре, выражаемыми в виде толщины межфазного слоя.

Вариативность поверхностных свойств, возникающая в процессе синтеза, может быть выявлена методами ИК- и УФ-спектроскопии, которые выделяют характерные для системы колебания мостиковых, терминальных и т. д. связей между поверхностными атомами. Например, в работах [1, 23] было показано, что изменение метода синтеза наноразмерных частиц SiO_2 приводит к изменению их структуры с плотноупакованной (аэросилы) на ленточную (силикагели). При совпадении состава поверхностных групп существенным фактором становится их неоднородность, т. е. распределение по реакционной способности. В частности, для наночастиц может варьироваться соотношение терминальных и мостиковых ОН-групп [24]. Изменение количества Льюисовских кислотных центров может происходить, в том числе за счёт изменения локального координационного числа по кислороду, либо алюминию, кремнию и другим элементам, составляющим оксид [25], отражая, тем самым, величину поверхностной энергии конкретного образца.

Другим возможным способом определения содержания активных центров является метод адсорбции кислотно-основных индикаторов [26]. Анализ распределения спектров адсорбции позволяет прогнозировать сорбционную способность поверхности и другие свойства наноразмерных материалов. В частности, он позволяет выявить вариацию силы и количества БКЦ и ЛКЦ при обработке поверхности и отразить их взаимосвязь со свойствами материала, например, диэлектрической проницаемостью [27] и коэффициентом трения поверхности [28].

Однако напрямую использование результатов ИК-спектроскопии и индикаторного метода затруднительно из-за их сложности и неоднозначности. Кроме того, этот процесс требует значительной теоретической и практической проработки во взаимосвязи специалистов и производителей. Поэтому в данной работе проведен совместный анализ результатов спектроскопии и взаимодействия частица–частица через значения фрактальной размерности и частица–среда через результаты измерения вязкости [29]. В качестве комплексного фактора предлагается рассмотреть фрактальную размерность,

которая отражает особенности взаимодействия частиц с окружающей средой или материалом.

2. Материалы и методы

Для сравнения наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 выбраны образцы нескольких методов синтеза: SiO_2 , Al_2O_3 , полученные путем испарения материала электронным пучком (серии Ts, Ta); коммерческие порошки SiO_2 , Al_2O_3 , полученные пирогенным методом (серии As, Aa), (Evonik Industries, Германия); коммерческие порошки SiO_2 , Al_2O_3 , полученные жидкофазным методом (серии Ls, La), («Nanjing XFNANO Materials Tech Co.», Китай); коммерческие порошки SiO_2 , произведенные плазменно-дуговым методом (серия Psp), (Plasmotherm, Россия); коммерческие порошки Al_2O_3 AKP50, полученные методом химического осаждения (серия Sa) (Sumitomo Chemical, Япония); коммерческие порошки Al_2O_3 , полученные методом электрического взрыва проволоки (серия Ea), («Перспективные материалы», Россия). Их ПЭМ фотографии и распределения частиц по размерам представлены на рис. 1–3. Все частицы диоксида кремния являются рентгеноаморфными. Анализ методом Ритвельда показал значительное совпадение их структурных параметров и энергии связи. Образцы Aa и Ta представляют гамма-фазу оксида алюминия, а La, Ea, Sa представляют его альфа-фазу. Все частицы имеют практически сферическую форму и близкую среднюю величину диаметра. Однако ширина распределения частиц по размерам имеет значительные различия, что в случае использования частиц может привести к существенным отличиям при их применении.

Для проведения ИК-спектроскопии образцы прессовались в таблетки с отношением массы таблетки к ее геометрической площади от 15 до 49 мг/см². Таблетки помещали в вакуумную ИК-кювету и вакуумировали в течение 1 часа при давлении 10⁻³ Па. После этого образцы без контакта с атмосферой перемещали в измерительную камеру, которая позволяла снимать спектры при температурах до 77 К. Затем проводили съемку базовых спектров при комнатной температуре и далее при 77–110 К. Съемка спектров проводилась на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 в области 600–6000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Спектры накапливали количеством 100 сканов, что обеспечивало отношение сигнал/шум не менее 75000. Адсорбцию СО проводили при 77 К дозами, которые обеспечивали давление в кювете 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр.

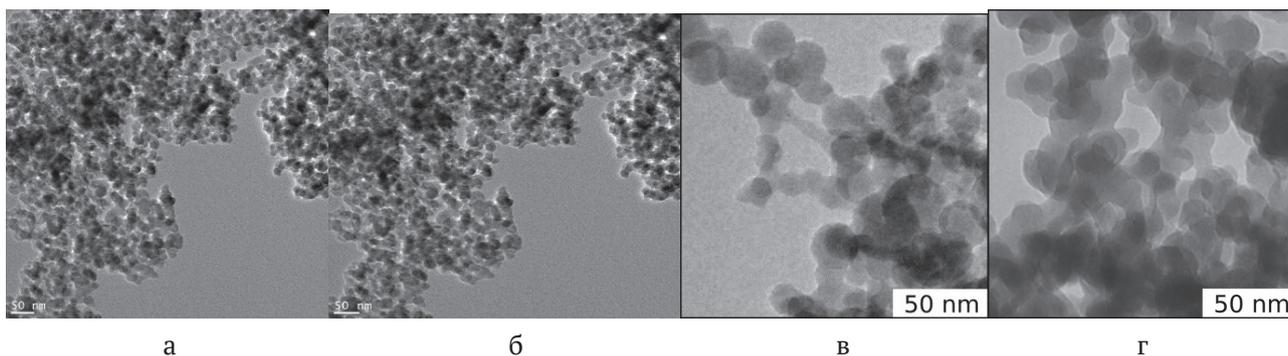


Рис. 1. ПЭМ фотографии наночастиц SiO₂: а) – образец Ls, б) – образец Ps, в) – образец Ts, г) – образец As

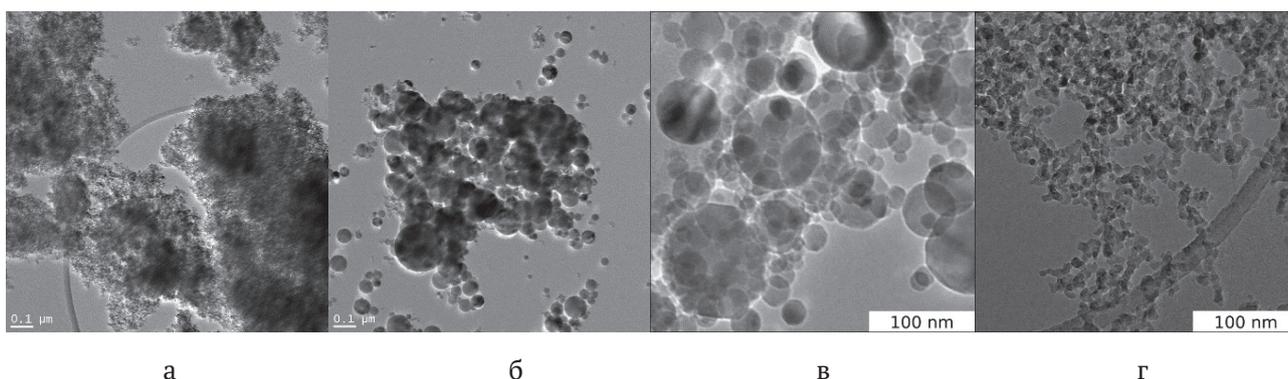


Рис. 2. ПЭМ фотографии наночастиц Al₂O₃: а) – образец La, б) – образец Ea, в) – образец Ta, г) – образец Aa

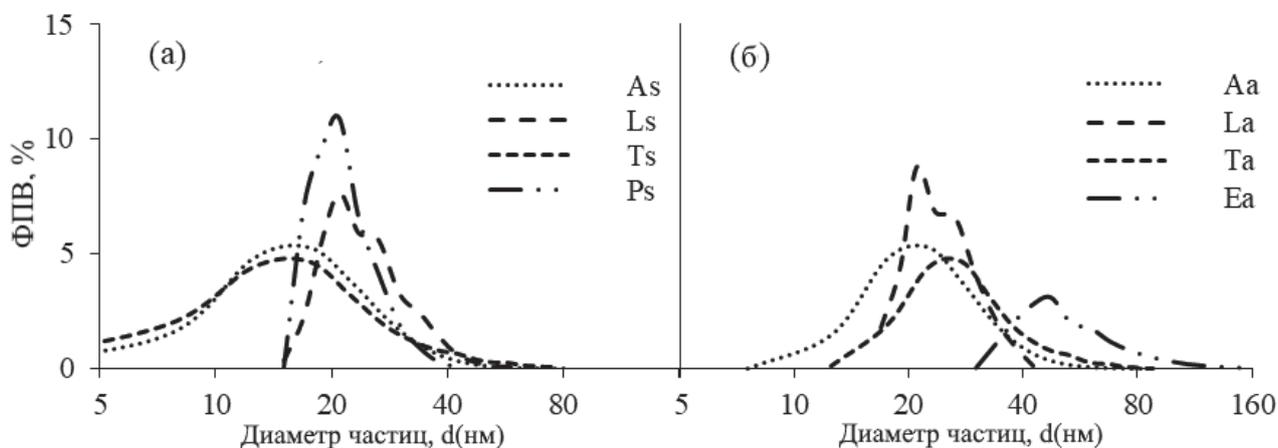


Рис. 3. Функция плотности вероятности (PDF) распределений наночастиц по размерам: а) – SiO₂; б) – Al₂O₃

Для измерений ИК-спектров адсорбированного пиридина исходные порошки замешивали с фторидом бария, прозрачным в области 1000 см⁻¹ и не искажающим спектры в области ОН-групп в пропорции 1:2. Перед адсорбцией пиридина образцы вакуумировали при температуре 450 °С в течение 2 часов. Конечное давление было ниже 10⁻³ торр. Пиридин адсорбировали при температуре 150–160 °С в течение 15–20 минут и далее при этой же температуре откачивали воздух 60 мин до достижения ваку-

ума не хуже 10⁻² торр. Спектры снимали с разрешением 4 см⁻¹ в области 1000–4000 см⁻¹ на Фурье спектрометре Shimadzu-8300 с накоплением 200 спектров. Сила центров качественно оценена по положению двух полос – колебаний пиридинового кольца в областях 1440–1460 и 1590–1630 см⁻¹.

Методика расчета фрактальной размерности [30] основана на линейной зависимости площади агломерата от его периметра в двойных логарифмических масштабах и выполняет-

ся на основе анализа ТЕМ фотографий. Используя фотографии разных масштабов, например, 50, 100, 200, 500 нм, мы получаем данные подобия агломерируемости частиц в зависимости от масштаба. Далее из отношения: $\log S = C + 2/D \cdot \log P$, получаем величину фрактальной размерности D2 как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log S$ от $\log P$. Для получения фрактальной размерности в трехмерном пространстве D3 производится перерасчет геометрических значений в двухмерном пространстве D2 по формуле $D3 = 1.5 \cdot D2$. Погрешность измерения в данном случае составляет 0.005–0.01, что позволяет использовать данный параметр для оценки особенностей взаимодействия частиц и среды.

3. Результаты

3.1. Вариация фрактальной размерности

Значения фрактальной размерности, рассчитанные для наночастиц SiO₂ и Al₂O₃, приведены на рис. 4. Как видно, для всех групп наночастиц SiO₂ с увеличением удельной поверхности фрактальная размерность увеличивается по закону, близкому к линейному в диапазоне 0.1–0.15. В тоже время влияние способа синтеза может быть больше, достигая величины 0.4–0.5. Для наночастиц Al₂O₃ фрактальная размерность (рис. 4б) имеет в целом похожую зависимость. При вариации удельной поверхности для наночастиц одного типа величины фрактальной размерности очень близки, а при замене метода синтеза наночастиц отличие составляет 0.3–0.5. Различие может быть связано и с изменением фазы, так как образцы Аа и Та представляют гамма-фазу, а La, Ea, Sa представляют альфа-фазу. Тем не менее различие во фрактальной размерности, опреде-

ляемое методами, даже внутри одной фазы является большим.

Если обобщить представленные выше данные для всех наночастиц, то оказывается, что наночастицы, синтезированные методом испарения материала пучком электронов, имеют меньшую величину фрактальной размерности (2.3–2.6), чем наночастицы, полученные другими методами. Наибольшее значение фрактальной размерности, часто вблизи предельной величины ($D3_{\max} = 3$), демонстрируют наночастицы, произведенные жидкофазными методами (Ls, La, Sa). Наночастицы, полученные пирогенным методом, имеют промежуточные величины, диапазон которых (2.3–2.7) существенно меняется от типа синтезируемого вещества. На основе этих данных можно предположить, что величина фрактальной размерности отображает различность силового поля поверхности наночастиц, формирующего агрегаты различных сложных форм: сфероподобной, ленточной, цепочной, медузоподобной и т. п., и при некоторых допущениях она может быть использована как базовый параметр идентификации при использовании наночастиц в приложениях.

3.2. Вариация свойств поверхности

Наиболее распространёнными дефектами поверхности являются ее пористость, искажение плоскости: ступеньки, впадины, двойникование кристаллической решетки, и другие искажения формы. Во всех случаях у крайних атомов изменяется координационное число и возможность взаимодействовать с окружающей средой. Таким образом возникают ЛКЦ, обусловленные координационно-ненасыщенными катионами

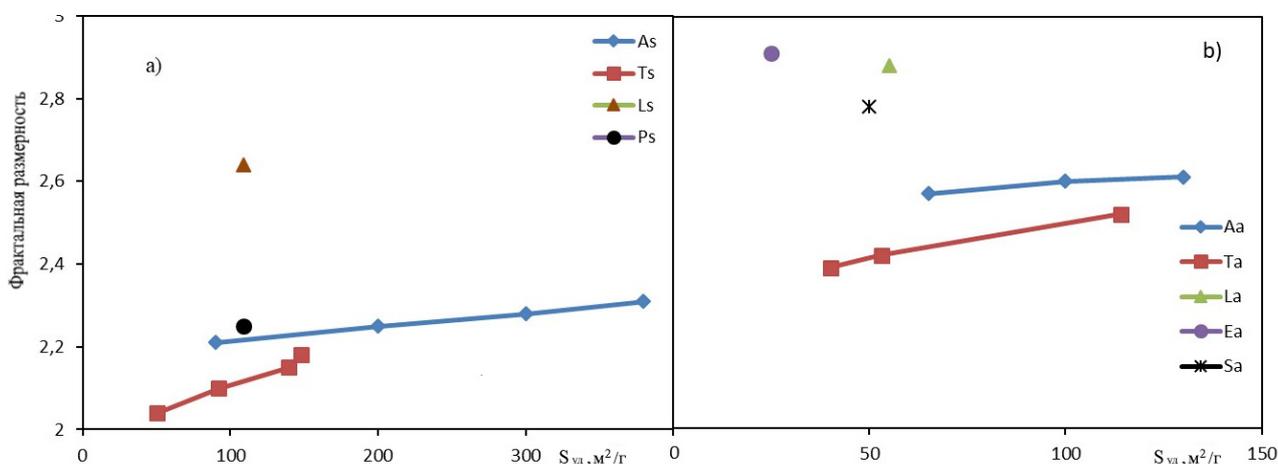


Рис. 4. Величина фрактальной размерности D3 наночастиц: а) SiO₂ и б) Al₂O₃

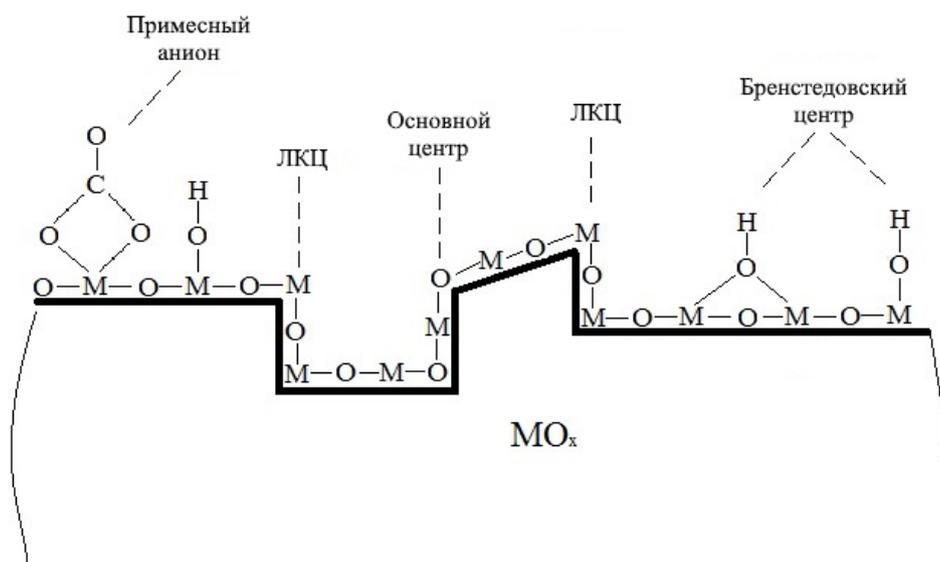


Рис. 5. Возможные типы поверхностных структур и центров

металла в разном координационном окружении, например, атомов кислорода (рис. 5).

Другим вариантом специфики поверхности являются ОН-группы, например, терминальные или мостиковые, которые легко идентифицируются в ИК-спектрах по появлению полос поглощения в области $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. Они рассматриваются как БКЦ. Кроме этого, на поверхности оксидов могут быть основные центры, то есть мостиковые атомы кислорода или атомы кислорода ОН-групп. Наличие таких особенностей поверхности определяется методом ИК-спектроскопии, которые позволяют получить достаточно четкую идентификацию характерных полос спектра.

Для SiO_2 сила центров определяется по величине сдвига частот ОН-валентных колебаний в область низких частот при адсорбции СО. А для Al_2O_3 сила ЛКЦ определяется по величине смещения полос адсорбированного пиридина $1440\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ и $1590\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот. Чем выше смещение частоты, тем сильнее центр. Для указанных наночастиц был проведен цикл исследований, выявивший отличия в их структуре [10, 31, 32]. Результаты измерений сведены в табл. 1.

С точки зрения взаимодействия со средой наиболее сильными являются ЛКЦ, которые предоставляют для взаимодействия валентные связи металлов, составляющих оксид. Вторыми по силе являются основные центры, предоставляющие для взаимодействия атомы кислорода. И третьими будут терминальные ОН-группы, то есть БКЦ. Из анализа данных по образцам SiO_2

можно предположить, что самое сильное взаимодействие со средой будет у образца As за счет обнаруженного ЛКЦ (2200 см^{-1}) и сильного сдвига частоты валентных колебаний. Далее по интенсивности взаимодействия может располагаться образец Ps за счет сильного сдвига частоты валентных ОН-колебаний (87 см^{-1}) при адсорбции СО. Образец Ts, вероятно, займет третью позицию, показывая сильный сдвиг частоты СО валентных колебаний (83 см^{-1}). Образец Ls, показывая сдвиг частоты валентных колебаний (79 см^{-1}), и при наличии сильного БКЦ (2170 см^{-1}) отметится наиболее слабым взаимодействием.

Аналогичные выводы можно получить на основе индикаторного метода, использованного для наночастиц As и Ts в работе [33]. Индикаторный метод показал, что поверхность наночастиц As в значительной мере была покрыта ЛКЦ, тогда как у образца Ts преобладали основные Льюисовские центры и БКЦ.

Что касается оксида алюминия, то можно предположить, что самая сильная связь со средой будет у образца Aa (1454 и 1622 см^{-1}). На втором месте расположен образец Та (1447 и 1604 см^{-1}). В то же время образец Ла показывает средний ЛКЦ в диапазоне $2180\text{--}2197\text{ см}^{-1}$, также как образец Ea на частоте 2189 см^{-1} . Это дает им возможность конкурировать по интенсивности взаимодействия.

3.3. Вариация интенсивности взаимодействия

Экспериментальное определение величины ζ -потенциала и оценка толщины межфазного

Таблица 1. Расшифровка ИК-спектров (см⁻¹)

Образец SiO ₂	Ls	Ps	Ts	As
Сдвиг частоты ОН валентных колебаний SiOH групп	79	87	83	83
Сильные БКЦ*	2170	нет	нет	нет
Средние ЛКЦ*	нет	нет	нет	2200
Водородносвязанные ОН-группы	нет	слабая 3650	3690, 3580	3690, 3580
Напряженные мостики Si-O-Si	927	930	810	810
Напряженные мостики	нет	нет	886, 946	886, 946
Образец Al ₂ O ₃	La	Ea	Ta	Aa
Терминальные ОН-группы (более 3750)	очень слабые 3795, 3780	очень слабая 3783	3785	сильная 3785
Мостиковые ОН-группы (3650–3745)	слабые 3680, 3695, 3732	3721, 3680 слабее, чем у La	средние 3685, 3745, слабая 3660	сильная 3685, средняя 3745, слабая 3660
Средние ЛКЦ	2180–2197	2189	нет	нет
Средние БКЦ*	2164	нет	нет	нет
ЛКЦ в диапазонах**:				
1440–1460	нет	нет	1447	1454
1590–1630	нет	нет	1604	1622

* По валентным колебаниям адсорбированного СО

** По спектрам адсорбированного пиридина

слоя [29], согласно модели [22], показало значительную корреляцию этих величин, что указывает на их сродство. С точки зрения коллоидной химии ζ-потенциал определяется силой взаимодействия частица-среда и соответствует толщине слоя, где происходит разделение объема среды, связанной с частицей и отделенной от нее (слой Стерна [34]). Результаты этих сопоставлений (табл. 2) говорят о наличии явной линейной зависимости толщины межфазного слоя δ, полученной из измерения вязкости наножидкости от величины ζ-потенциала. Это означает, что особенность устройства поверхности и связанная с ней величина ζ-потенциала, определяющие интенсивность взаимодействия частица-среда, в большей степени обусловлены способом получения, чем размером частиц.

Если сопоставить данные табл. 2 с предположениями об интенсивности взаимодействия на основе ИК-спектроскопии, то мы получим их почти полное соответствие. Толщина межфазного слоя, соответствующая силе взаимодействия, оказывается наибольшей у образца As, и далее в порядке, обозначенном ИК-спектроскопии. Небольшое расхождение может быть объяснено возможным сродством смолы с конкретными поверхностными группами, либо дополнительными факторами. Для образцов оксида алюминия были получены такие же корреляции. Един-

ственным расхождением является использование электровзрывных частиц (Ea) в эпоксидной смоле, где их влияние на вязкость заметно больше ожидаемой величины.

Величина фрактальной размерности оказывается не столь очевидно связанной с силой взаимодействия. Вероятно, наиболее эффективным является значение 2.3–2.5, а приближение к идеальному значению ($D3_{\max} = 3$) ослабляет силу взаимодействия со средой. Здесь можно провести аналогию с процессом формирования кластеров вплоть до достижения формы метастабильного изомера. Известно, на этом этапе диффузно-ограниченная агрегация молекул перестает быть приоритетной агломерацией из-за идеальности системы, и выгоднее становится рост новых кластеров. В данном случае для эффективного взаимодействия среда-частица необходимы доступные связи типа ЛКЦ, которые возникают на дефектах поверхности. В то же время низкое значение D3 не дает возникнуть устойчивой связи между атомами наночастиц и среды, также приводя к слабому увеличению вязкости.

Таким образом, проведенное исследование взаимосвязи свойств наночастиц и их взаимодействия со средой позволяют осуществить идентификацию частиц по некоторым доступным параметрам, давая инструмент для прогно-

Таблица 2. Характеристики наночастиц SiO₂ и Al₂O₃

Образец SiO ₂	Ls	Ps	Ts	As
Фрактальная размерность	2.640±0.005	2.250±0.006	2.04-2.18±0.01	2.21-2.31±0.01
ζ-потенциал, мВ	-21.2±0.5	-24.2±0.7	-30.2±0.6	-36.2±0.5
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ, нм	2.82	3.03	3.29	3.67
Образец Al ₂ O ₃	La	Ea	Ta	Aa
Фрактальная размерность	2.880±0.005	2.910±0.005	2.39-2.52±0.01	2.57-2.61±0.01
ζ-потенциал, мВ	13.3±0.5	-17.5±0.4	-7.8±0.3	-12.8±0.6
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ, нм	0.5	2.54	1.89	2.23

зирования технологических процессов в столь комплексном сегменте нанотехнологий.

4. Выводы

В статье обсуждена необходимость учитывать метод синтеза при разработке технологических процессов, использующих наночастицы, который, среди прочего, определяет эффективность взаимодействия частиц со средой. Предложено учитывать состав поверхностных центров частиц, определяющий силу взаимодействия со средой: ЛКЦ, основные центры, БКЦ. Приведены примеры эффекта подобных центров у наночастиц диоксида кремния и оксида алюминия нескольких различных методов синтеза в реологии. Отмечено, что подобная взаимосвязь с поверхностными свойствами не является однозначной, и требует внимательного учета поверхностных сил. Поэтому в рамках серийного производства для контроля качества необходимо дополнительно контролировать стабильность распределения частиц по размерам и величине фрактальной размерности.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sheka E. F., Khavryuchenko V. D., Markichev I. V. Technological polymorphism of disperse amorphous silicas: inelastic neutron scattering and computer modelling. *Russian Chemical Reviews*. 1995;64(5): 389–414. <https://doi.org/10.1070/rc1995v-064n05abeh000156>
2. Vollath D., Fischer F. D., Holec D. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018;9: 2265–2276. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211>

3. Cluskey P. D., Newport R. J., Benfield R. E., Gorman S. J., Schmidt G. Z. An EXAFS study of some gold and palladium cluster compounds. *Zeitschrift for Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1993;26: 8–11. <https://doi.org/10.1007/bf01425601>

4. Eckert J., Holzer J. C., Ahn C. C., Fu Z., Johnson W. L. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*. 1993;2: 407–413. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90183-c](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90183-c)

5. Coombes C. J. The melting of small particles of lead and indium. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1972;2: 441–449. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/3/013>

6. Shandiz A., Safaei M. A. Melting entropy and enthalpy of metallic nanoparticles. *Materials Letters*. 2008;62: 3954–3956. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.018>

7. Safaei A., Shandiz M. A. Size-dependent thermal stability and the smallest nanocrystal. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009;41: 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.07.023>

8. Ouyang G., Tan X., Yang G. Thermodynamic model of the surface energy of nanocrystals. *Physical Review B*. 2006;74: 195408. <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.195408>

9. Abzaev Y. A., Syzrantsev V. V., Bardakhanov S. P. Simulation of the structural state of amorphous phases in nanoscale SiO₂ synthesized via different methods. *Physics of the Solid State*. 2017;59(9): 1874–1878. <https://doi.org/10.1134/S1063783417090025>

10. Syzrantsev V., Paukshtis E., Larina T., Chesalov Y., Bardakhanov S., Nomoev A. Features of surface structures of alumina and titanium dioxide nanoparticles produced using different synthesis methods. *Journal of Nanomaterials*. 2018;2018: 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/2065687>

11. Fried E., Gurtin M. E. A unified treatment of evolving interfaces accounting for small deformations and atomic transport with emphasis on grain-boundaries and epitaxy. In: *Advances in Applied Mechanics*. Aref H., van der Giessen E. (eds.). Academic Press: San

Diego, CA, U.S.A.; 2004. pp. 1–177. [https://doi.org/10.1016/s0065-2156\(04\)40001-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2156(04)40001-5)

12. Chukin G. D., Smirnov B. V., Malevich V. I. Formation of the structure of an amorphous aluminosilicate catalyst and its Lewis acid sites. *Kinetics and Catalysis*. 1988;29(3): 609–615.

13. Yumozhapova N. V., Nomoev A. V., Syzrantsev V. V., Khartaeva E. C. Formation of metal/semiconductor Cu-Si composite nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 2497–2504. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.240>

14. Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J., Singh V., Sowwan M. Nanoparticle design by gas-phase synthesis. *Advances in Physics: X*. 2016;2: 1–20. <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1142829>

15. Swiatkowska-Warkocka Z., Koga K., Kawaguchi K., Wang H., Pyatenko A., Koshizaki N., Pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles: a new synthesis route for the production of non-equilibrium bimetallic alloy submicrometer spheres *RSC Adv*. 2013;3: 79–83. <https://doi.org/10.1039/c2ra22119e>

16. Li C., Yamauchi Y. Facile solution synthesis of Ag@Pt core-shell nanoparticles with dendritic Pt shells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15: 3490–3496. <https://doi.org/10.1039/c3cp44313b>

17. Kaabipour S., Hemmati S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2021;12: 102–136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.9>

18. Kato M. Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1976;15(5): 757–760. <https://doi.org/10.1143/JJAP.15.757>

19. Minakov A., Rudyak V. Ya, Pryazhnikov M. I. Systematic experimental study of the viscosity of nanofluids. *Heat Transfer Engineering*. 2021;42(12): 1024–1040. <https://doi.org/10.1080/01457632.2020.1766250>

20. Bashirnezhad K., Bazri S., Safaei M., Goodarzi M., Dahari M., Mahian O., Dalkılıça A., Wongwises S. Viscosity of nanofluids: a review of recent experimental studies. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2016;73(4): 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.02.005>

21. Batchelor G. K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*. 1977;83(1): 97–117. <https://doi.org/10.1017/S0022112077001062>

22. Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014;72: 501. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.082>

23. Khavryuchenko V. D., Sheka E. F. Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. *Aerogel. Journal of Structural Chemistry*. 1994;35(3): 305–308. <https://doi.org/10.1007/BF02578281>

24. Lamberov V. F., Romanova A. A., Shmelev R. G., Sopin I. G., Characterization of acid-modified alumina as a support for reforming catalysts. *Kinetics and Catalysis*. 2020;61(1): 130–136. <https://doi.org/10.1134/s0023158420010097>

25. Morterra G., Bolis C., Magnacca V. IR spectroscopic and microcalorimetric characterization of Lewis acid sites on (transition phase) Al₂O₃ using adsorbed CO. *Langmuir*. 1994;10(6): 1812–1824. <https://doi.org/10.1021/la00018a033>

26. Нечипоренко А. П. *Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод*. СПб.: Лань, 2017. 284 с.

27. Сычев М. М., Черемисина О. А. Взаимосвязь кислотно-основных свойств поверхности наполнителя и диэлектрической проницаемости полимерных композиционных материалов на его основе. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2014;57(12): 67–71. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23206884>

28. Syrkov A. G., Silivanov M. O., Sychev M. M., Rozhkova N. N. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect. *Glass Physics and Chemistry*. 2018;44(5): 474–479. <https://doi.org/10.1134/s1087659618050206>

29. Syzrantsev V. V., Arymbaeva A. T., Zavyalov A. P., Zobov K. V. The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer. *Materials Physics and Mechanics*. 2022; 48(3): 386–396. http://dx.doi.org/10.18149/MPM.4832022_9

30. Номоев А. В., Видулина Л. С. Фрактальная размерность границ зерен керамики с нанодисперсными добавками. *Журнал технической физики*. 2012;82(12): 139–142. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20325769>

31. Syzrantsev V. V., Larina T. V., Abzaev Yu. A., Paukstis E. A., Kostyukov A. I. Structural, surface and optical properties of nanoalumina produced by various ways. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering/* 2020;1000(1): 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1000/1/012001>

32. Syzrantsev V. V., Paukstis E. A., Larina T. V. Surface polymorphism of silica nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;1008(1): 012030. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1008/1/012030>

33. Bardakhanov S. P., Vasiljeva I. V., Mjakin S. V., Kuksanov N. K. Surface functionality features of nano-sized silica obtained by electron beam evaporation at

ambient pressure. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2010;2010: 241695. <https://doi.org/10.1155/2010/241695>

34. Mewis J., Wagner N. J. *Colloidal suspension rheology*. Cambridge University Press; 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511977978>

Информация об авторе

Сызранцев Вячеслав Валерьевич, к. ф - м. н., директор Научно-исследовательского центра коллективного пользования «Нанотехнологии и Наноматериалы», Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М. Д. Миллионщикова (Грозный, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5388-8224>

vvveliga@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022; одобрена после рецензирования 22.04.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.032.7 - 34.25

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>

Влияние метода формирования композита наноразмерный CoFe_2O_4 /нонтронит на его структуру и свойства

Е. В. Томина^{1,2✉}, Н. А. Ходосова², А. А. Синельников¹, А. В. Жабин¹, Н. А. Куркин¹, Л. А. Новикова²

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова,
ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

Целью исследования было установление влияния метода формирования нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит на его структуру и свойства.

Методом цитратного горения синтезированы не содержащие примесей наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 близкой к сферической формы с преобладающей фракцией частиц в интервале 8-20 нм. Формирование нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит осуществлялось двумя методами: механическим смешением готовых прекурсоров с последующим отжигом и горением цитрата железа-кобальта с образованием шпинели в присутствии нонтронита в реакторе.

Нанокompозит CoFe_2O_4 /нонтронит, сформированный первым методом, характеризуется распадом агрегатов природного алюмосиликата и большей сорбционной активностью по отношению к формальдегиду, чем исходный глинистый минерал и шпинель. Второй метод формирования композита приводит к образованию крупнокристаллических структур кремнезема с худшей сорбционной активностью в сравнении с природным алюмосиликатом и CoFe_2O_4 .

Ключевые слова: нанокompозит, метод цитратного горения, феррит кобальта, алюмосиликат

Благодарности: результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Томина Е. В., Ходосова Н. А., Синельников А. А., Жабин А. В., Куркин Н. А., Новикова Л. А. Влияние метода формирования композита наноразмерный CoFe_2O_4 /нонтронит на его структуру и свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 379–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>

For citation: Tomina E. V., Khodosova N. A., Sineelnikov A. A., Zhabin A. V., Kurkin N. A., Novikova L. A. Influence of the method of formation a nanosized CoFe_2O_4 /nontronite composite on its structure and properties *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 379–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

© Томина Е. В., Ходосова Н. А., Синельников А. А., Жабин А. В., Куркин Н. А., Новикова Л. А. 2022



1. Введение

Востребованность наноразмерных ферритов в качестве магнитных материалов [1, 2], катализаторов [3], а в последнее время и как сорбентов [4], определяется, прежде всего, широкой возможностью управления их магнитными, структурными, каталитическими и сорбционными характеристиками за счет изменения методов синтеза нанокристаллов и допирования их различными катионами [5–9]. Катализаторы на основе наноразмерных ферритов существенно дешевле аналогичных на основе платиновых и редкоземельных металлов, прекурсоры для их изготовления – легкодоступны, методы синтеза являются воспроизводимыми и масштабируемыми [1, 2]. Перспективность MeFe_2O_4 (Me = Co, Ni, Zn, Cu) как катализаторов и сорбентов определяется также их химической устойчивостью в кислых средах, термической и временной стабильностью, высокоразвитой поверхностью, высокой намагниченностью насыщения и остаточной намагниченностью, что открывает возможность их извлечения методами магнитной сепарации [10, 11]. В областях катализа и сорбции часто применяются композитные материалы на основе менее дорогой дисперсной матрицы и наноразмерного феррита как магнитной составляющей. В качестве основы для композита в работе выбран глинистый минерал нонтронит, являющийся высокодисперсным природным сорбентом. Структура нонтронита представлена трёхслойным пакетом, включающим два слоя кремнекислородных тетраэдров, разделённых одним октаэдрическим из FeO_6 , между которыми расположены молекулы воды с обменными катионами [12]. Химический состав нонтронита переменный, наиболее вероятная формула $\text{Fe}_2^+[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})$ [13]. В работе использован минерал Воронежского месторождения (Россия), который согласно [14] содержит 80 % нонтронита и по 10 % иллита и каолинита.

Целью работы являлось установление влияния метода формирования нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит на его структуру и свойства.

2. Экспериментальная часть

Синтез феррита-шпинели CoFe_2O_4 методом цитратного горения осуществляли согласно [15]. Первый подход к формированию композита CoFe_2O_4 /нонтронит заключался в механическом смешении готовых прекурсоров с последующим отжигом (метод 1). Для получения композитного материала брали 20 масс. % феррита кобаль-

та и 80 масс. % нонтронита, добавляли к смеси небольшое количество этилового спирта и тщательно перемешивали. Получившуюся пасту сушили на воздухе в течение 2 часов, после чего отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) в целях удаления спирта при температуре 500 °C в течение 1 часа. Второй метод формирования композита (метод 2) заключался в приготовлении раствора цитратов железа и кобальта согласно [15]. Затем в раствор добавляли нонтронит массой, необходимой для формирования композита составом 20 % CoFe_2O_4 /80 % нонтронит. Реакционную смесь нагревали до полного выпаривания воды. При этом образовывалась паста серо-красного цвета – смесь нонтронита и цитрата железа-кобальта. При дальнейшем нагреве происходило разложение цитрата железа-кобальта с образованием феррита кобальта:



Образовавшийся темно-серый нерастворимый порошок подвергали отжигу в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) в целях удаления воды при температуре 300 °C в течение 1 часа.

Фазовый состав образцов феррита кобальта и композита CoFe_2O_4 /нонтронит исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА, дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Съёмку проводили в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.0200. Для идентификации фаз использовалась база данных JCP-DC [16]. Размер областей когерентного рассеяния частиц CoFe_2O_4 на основании уширения линий рентгеновской дифракции рассчитывали с использованием формулы Дебая–Шеррера (1) [17]:

$$D_{\text{hkl}} = \frac{kx\lambda}{\beta_{\text{hkl}} \times \cos\theta}, \quad (1)$$

где D_{hkl} – средний размер частиц, Å, k – поправочный коэффициент (для сферических частиц $k = 0.9$), λ – длина волны рентгеновской трубки, θ – положение максимума пика, град., β_{hkl} – истинное физическое уширение дифракционного максимума, рад.

Размер и морфологию частиц синтезированного разными методами композита определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп CarlZeiss Libra-120). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы «ImageJ», версия 1.53k.

Сорбционную способность природного нонтронита, чистого CoFe_2O_4 и нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит тестировали по отношению к формальдегиду – токсиканту 2 класса опасности [18]. Для определения сорбционной емкости к 0.5 г композита добавляли 0.025 дм^3 раствора формальдегида, время статической сорбции составляло 2 часа. По окончании сорбции раствор отфильтровывали. В фильтрате определяли содержание формальдегида сульфитным методом. Относительная ошибка определения составляла 1–3 %.

3. Результаты и обсуждение

По данным РФА (рис. 1) синтезированный цитратным методом образец феррита кобальта является полностью однофазным. Набор рефлексов на дифрактограмме соответствует ферриту кобальта со структурой шпинели CoFe_2O_4 [16].

По данным ПЭМ (рис. 2) частицы феррита кобальта имеют форму, близкую к сферической, явно выражена агломерация. Размер частиц находится в диапазоне от 6 до 34 нм. Преобладающая по размерам фракция частиц лежит в интервале 8–24 нм.

Нонтронит относится к слоистым силикатам группы глинистых минералов смектитов [19]. Нонтронит, как правило, встречается в виде мелкодисперсных чешуйчатых, червеобразных, радиально-сферических минеральных агрегатов, что и подтверждается данными ПЭМ (рис. 3).

Агрегаты нонтронита характеризуются вытянутыми в одном направлении слоистыми образованиями шириной до 100 нм (рис. 3а). Тем-

нопольное изображение подтверждает ультрадисперсную природу минеральных агрегатов нонтронита. В то же время на снимках проявляются округлые частицы размером порядка 10–20 нм, что, вероятно, является следствием незначительного распада микроагрегатов нонтронита на отдельные чешуйки при диспергировании в процессе пробоподготовки.

Нанокompозит CoFe_2O_4 /нонтронит, синтезированный как механическая смесь готовых прекурсоров, представляет собой отдельные частицы округлой формы размером до 20 нм, по всей вероятности, преимущественно кристаллической природы. Как видно из ПЭМ изображения, отсутствуют глинистые частицы природной слоистой формы, характерной для нонтронита, что, видимо, связано с распадом агрегатов природного алюмосиликата на отдельные чешуйки при отжиге нанокompозита. Выражена незначительная агломерация частиц. Размер частиц композита не превышает 20 нм. Преобладающая по размерам фракция частиц находится в диапазоне размеров 6–12 нм.

Общая схема дегидратации смектитов при нагревании согласно [20] выглядит следующим образом: межслоевая вода практически полностью выделяется при 250–300 °С, затем начинается медленное выделение конституционной воды (ОН-групп), которое полностью заканчивается при $T \sim 750$ °С. Процесс дегидратации, пока он полностью не завершен, является частично обратимым. Полное разрушение структуры обычно происходит в интервале 800–900 °С. Более поздние исследования [21] показали, что процесс де-

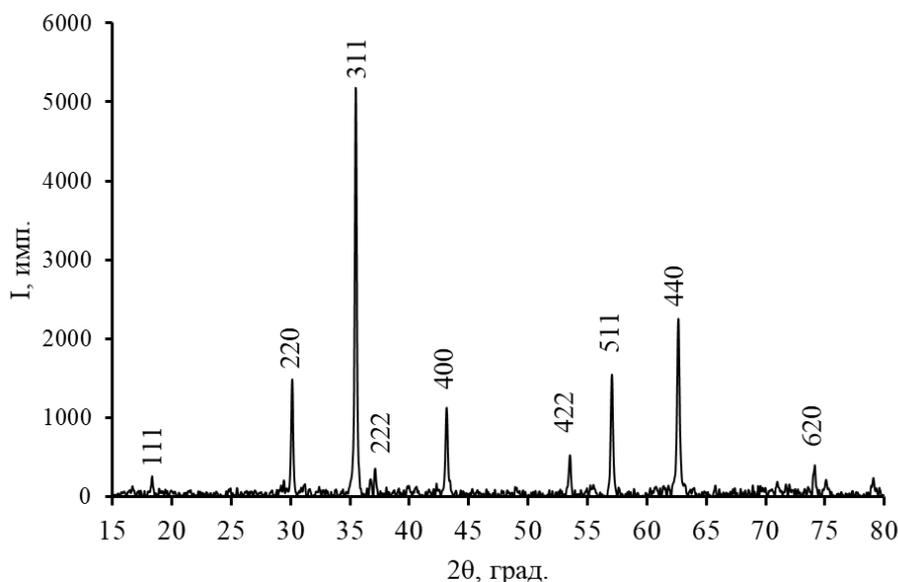


Рис. 1. Дифрактограмма образца CoFe_2O_4 , синтезированного цитратным методом

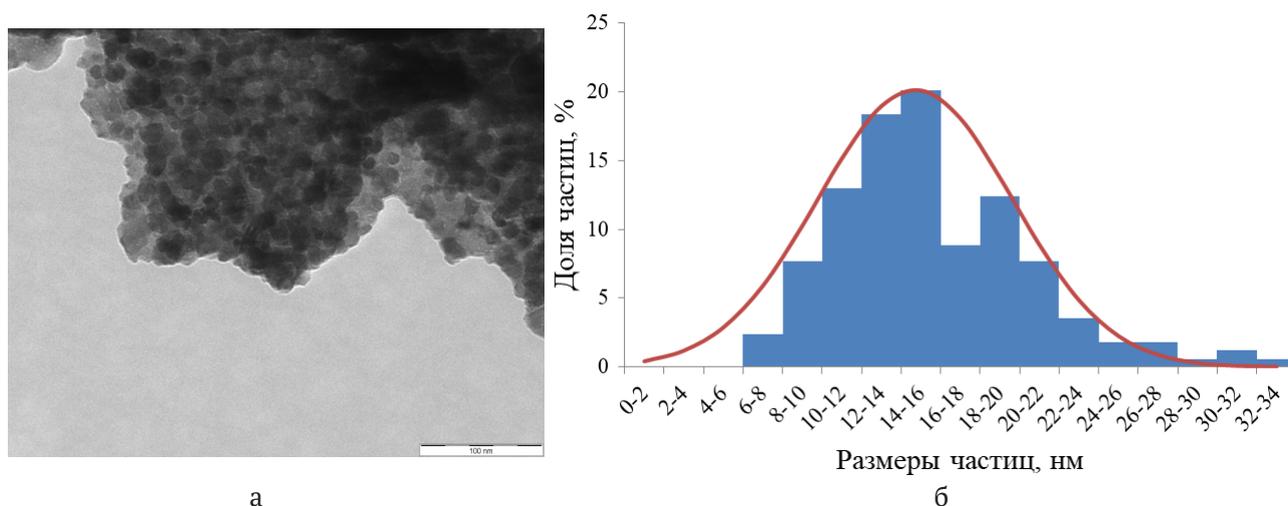


Рис. 2. ПЭМ изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) CoFe_2O_4

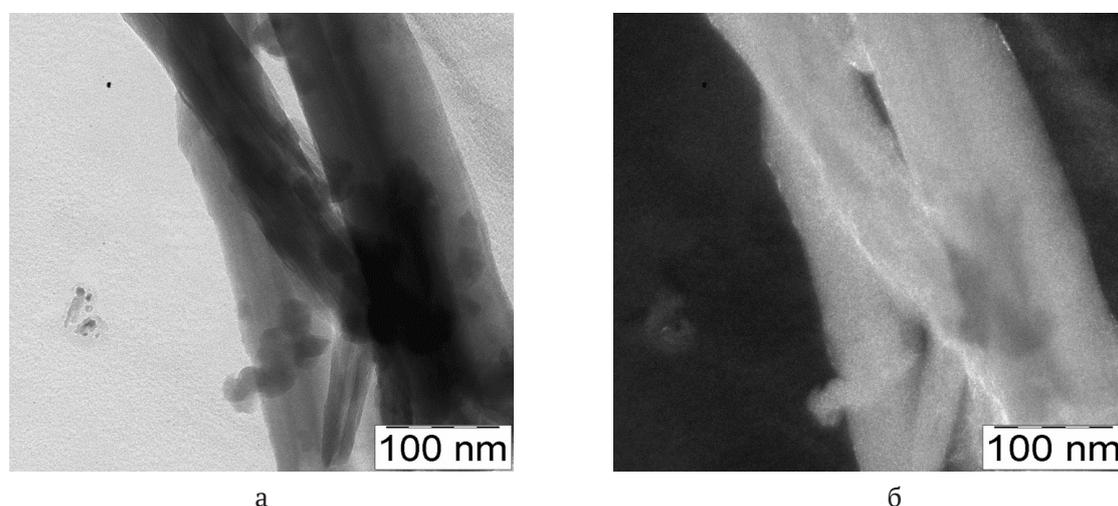


Рис. 3. ПЭМ изображение нонтронита (а) и темнопольное изображение (б)

гидратации смектитов носит более сложный характер. Границы переходов более расплывчаты и не имеют четких и стабильных значений на шкале температур, стадии перехода определяются температурными интервалами. Для нонтронита дегидроксилирование начинается уже в интервале 400–500 °С. При этом слоистая структура сохраняется, однако межслойные пространства разрушаются, площадь поверхности и пористость уменьшаются. При прокаливании при 550 °С слоистый силикат полностью теряет воду и сжимается с образованием слюдоподобной структуры. Рентгенограммы дегидроксилатов достаточно размыты, видны рентгенографические признаки постепенного разрушения минералов.

На дифрактограмме нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит, сформированного методом 1 (рис. 5, дифрактограмма 3), идентифицируются все основные рефлексы кобальтовой шпинели

(рис. 5, дифрактограмма 2). Несмотря на то, что условия съемки дифрактограммы композита не позволили увидеть один из основных рефлексов нонтронита в районе 5°, можно идентифицировать оставшиеся рефлексы согласно базе данных JCPDC (рис. 5, дифрактограмма 1), однако их относительная интенсивность значительно снижена. Это свидетельствует об общем увеличении дефектности структуры и дисперсности частиц и может быть связано с разрушением агрегатов природного алюмосиликата, потерей воды за счет процессов дегидратации и частичного дегидроксилирования.

Совершенно иная дифракционная картина характерна для нанокompозита, сформированного методом 2 (рис. 5, дифрактограмма 4). Отсутствие рефлексов феррита кобальта свидетельствует о нахождении шпинели, образовавшейся при сгорании полимерного геля, преи-

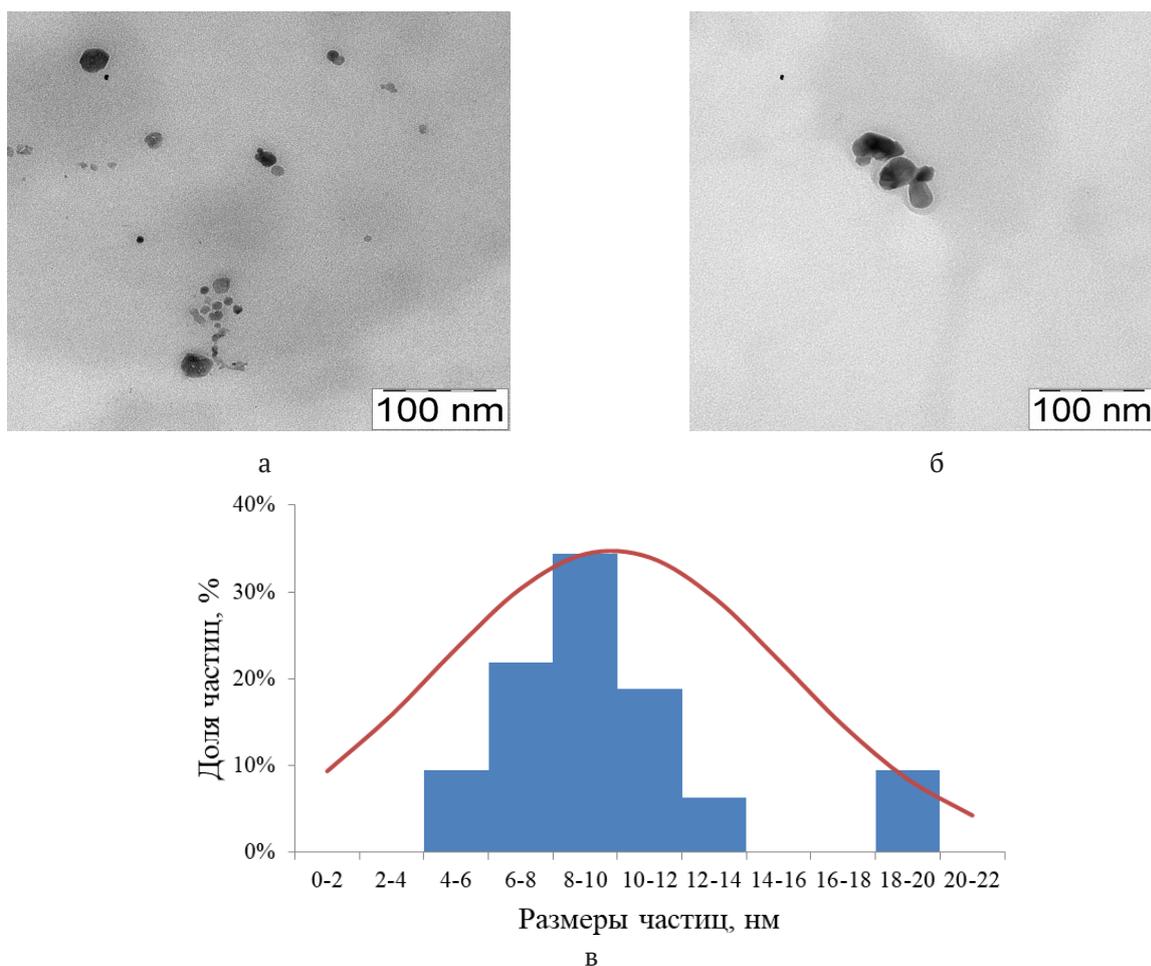


Рис 4. ПЭМ изображение нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит, синтезированного методом 1, (а), (б) и гистограмма распределения частиц по размерам (в)

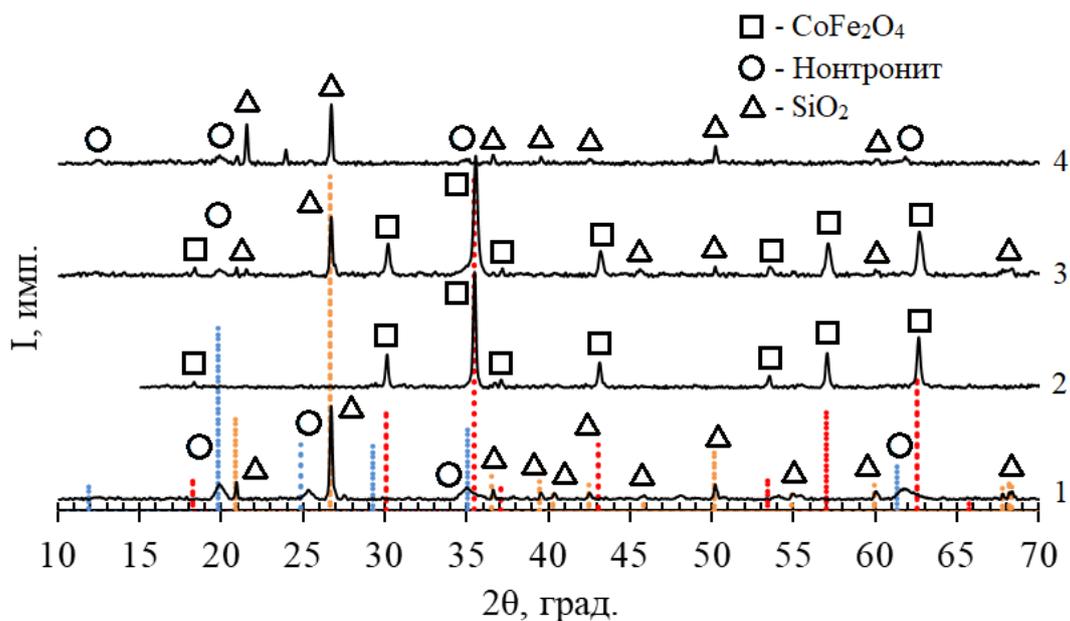


Рис 5. Дифрактограмма образцов нонтронита (1), шпинели CoFe_2O_4 (2), нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит, метод 1 (3), нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит, метод 2 (4)

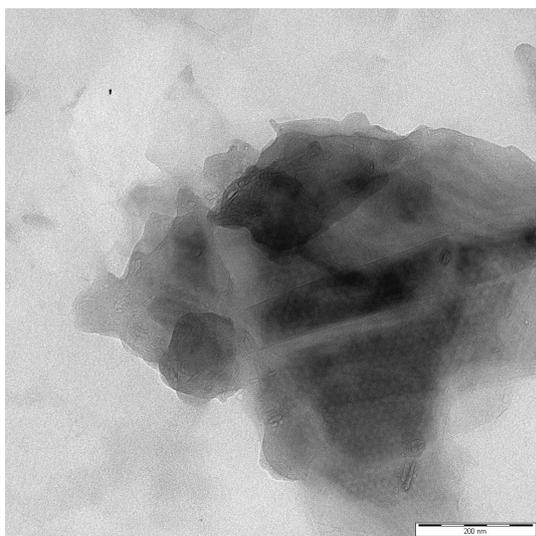
мущественно в рентгеноаморфном состоянии. При этом на дифрактограмме четко фиксируются рефлексы SiO_2 в виде кварца, присутствующие и на дифрактограмме природного нонтронита. Однако в районе угла дифракции 22° идентифицируется, согласно ICDD PDF, самый интенсивный рефлекс кристобалита, отсутствующий на дифрактограммах и природного алюмосиликата, и композита CoFe_2O_4 /нонтронит, синтезированного методом 1. Видимо, при горении гелеобразного цитрата железа-кобальта в сильно неравновесных условиях реализуется переход кварца в кристобалит. Возможность образования метастабильного кристобалита при относительно низких температурах вне классической равновесной схемы перехода кварц – тридимит – кристобалит подчеркивается и в [22]. При дальнейшем нагревании метакристобалит переходит в тридимит и далее в стабильный кристобалит.

На ПЭМ изображении (рис. 6) нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит, синтезированного методом 2, видно наложение друг на друга достаточно крупных плоскокристаллических объектов размером до 400 нм. Это является следствием дегидроксилирования нонтронита и образования слюдоподобной структуры. Высокое содержание железа, согласно [23], и является причиной относительно низкой термостойкости нонтронита. В нижней части рис. 6б проявляется своеобразная сетчатая структура из расположенных в шахматном порядке отверстий. Такое образование характерно для скелетных остатков некоторых видов диатомовых водорослей. На изображении рис. 6а, снятом при меньшем увеличении, в его правом верхнем

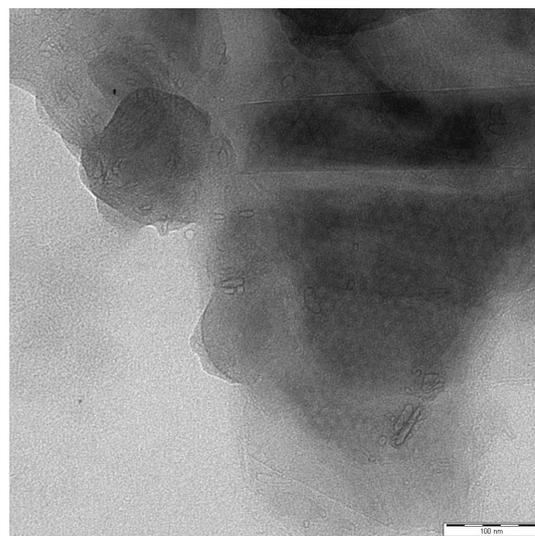
углу видны расположенные параллельно темные полосы, представляющие обломок скелета другого вида диатомовых организмов. Коллоидные растворы (золи) кремнезема служат пищей диатомей, благодаря чему скелеты этих организмов прекрасно сохраняются в ископаемом состоянии даже в древнейших отложениях.

Чистый нонтронит, кобальтовая шпинель CoFe_2O_4 и композиты, сформированные 1 и 2 методами, были протестированы в качестве сорбентов формальдегида (табл. 1). Феррит кобальта имеет наиболее низкую сорбционную активность к формальдегиду, определяемую по величине удельной адсорбции ($a = 13$ мг/г). Для природного нонтронита величина адсорбционной емкости выше – 27 мг/г. Адсорбция формальдегида на композите CoFe_2O_4 /нонтронит, синтезированном методом 1, превосходит таковую на феррите кобальта и на чистом нонтроните ($a = 30$ мг/г). Для CoFe_2O_4 /нонтронит, сформированного методом 2, величина удельной сорбции при всех концентрациях формальдегида ниже, чем у нонтронита и композита, синтезированного методом 1. Это вызвано, прежде всего, дегидроксилированием нонтронита в процессе синтеза композита, приводящего к разрушению октаэдрического слоя и сильному уменьшению пористости.

Таким образом, первый метод формирования композита на основе нонтронита с добавлением феррита кобальта открывает перспективы получения экономичных эффективных сорбентов, чувствительных к внешнему магнитному полю.



а



б

Рис. 6. ПЭМ изображение нанокompозита CoFe_2O_4 /нонтронит, синтезированного методом 2

Таблица 1. Сорбционная способность нонтронита, феррита кобальта и композитов на их основе по отношению растворам формальдегида различной концентрации

Образец	Удельная адсорбция, мг/г			
	0.038 М	0.102 М	0.201 М	0.388 М
Нонтронит	3.15	14.2	20.8	27.0
CoFe_2O_4	4.2	10.5	11.2	13.2
CoFe_2O_4 /нонтронит метод 1	4.1	15.6	22.6	30
CoFe_2O_4 /нонтронит метод 2	4.0	12.0	19.5	22.5

4. Заключение

Методом цитратного горения синтезирован не содержащий примесей нанопорошок феррита кобальта с преобладающей фракцией частиц в интервале 8–24 нм. Предложены два метода формирования нанокompозита 20 % CoFe_2O_4 /80 % нонтронит с целью получения недорогого магнитоактивного сорбента. Установлено влияние методов синтеза на состав, структуру композита, сорбционную активность по отношению к растворам формальдегида различной концентрации. Нанокompозит CoFe_2O_4 /нонтронит, сформированный механическим смешением готовых прекурсоров с последующим отжигом, несмотря на разрушение субмикрoагрегатов природного нонтронита и частичное дегидроксилирование, является более эффективным сорбентом в сравнении с исходным глинистым минералом. Формирование композита горением цитрата железа-кобальта в присутствии нонтронита приводит к образованию крупнокристаллических структур кремнезема с худшей сорбционной активностью в сравнении с природным алюмосиликатом.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kefeni K. K., Msagati A. M., Mamba B. B. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering B*. 2017;215: 37–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>

2. Tomina E. V., Mittova I. Y., Stekleneva O. V., Kurkin N. A., Perov N. S., Alekhina Y. A. Microwave synthesis and magnetic properties of bismuth ferrite nanopowder doped with cobalt. *Russian Chemical*

Bulletin. 2020;69(5): 941–946. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2852-1>

3. Leila Roshanfekar Rad, Babak Farshi Ghazani, Mohammad Irani, Mohammad Sadegh Sayyafan, Ismaeil Haririan. Comparison study of phenol degradation using cobalt ferrite nanoparticles synthesized by hydrothermal and microwave methods. *Desalination and Water Treatment*. 2014;56(12): 1–10. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977960>

4. Tkachenko I. A., Panasenko A. E., Odinokov M. M., Marchenko Y. V. Magnetoactive composite sorbents CoFe_2O_4 - SiO_2 . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(8): 1142–1149. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080173>

5. Mittova I. Ya., Perov N. S., Tomina E. V., Pan'kov V. V., Sladkoyevtsev B. V. Multiferroic nanocrystals and diluted magnetic semiconductors as a base for designing magnetic materials. *Inorganic Materials*. 2021;57(13): 22–48. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>

6. Rashidi S., Ataie A. One-step synthesis of CoFe_2O_4 nano-particles by mechanical alloying. *Advanced Materials Research*. 2014;829: P. 747–751. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.829.747>

7. Agú U. A., Oliva M. I., Marchetti S. G., Heredia A. C., Casuscelli S. G., Crivello M. E. Synthesis and characterization of a mixture of CoFe_2O_4 and MgFe_2O_4 from layered double hydroxides: band gap energy and magnetic responses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;369: 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.046>

8. Rao K. S., Nayakulu S. V. R., Varma M. C., Choudary G. S. V. R. K., Rao K. H. Controlled phase evolution and the occurrence of single domain CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PVA assisted sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;451(1): 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>

9. Томина Е. В., Павленко А. А., Куркин Н. А. Синтез нанопорошка феррита висмута, допированного ионами эрбия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3309>

10. Rehman F., Sayed M., Khan J. A., Shah L. A., Shah N. S., Khan H. M., Khattak R. Degradation of

crystal violet dye by fenton and photo-fenton oxidation processes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*. 2018;232(12): 1771–1786. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1099>

11. Indu Sharma Somnath, Kotnala R. K., Singh M., Kumar Arun, Dhiman Pooja, Singh Virender Pratap, Verma Kartikey, Kumar Gagan. Structural magnetic and mössbauer studies of Nd-doped Mg-Mn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;444: 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.017>

12. Ципурский С. И., Дриц В. А., Чекин С. С. Выявление структурной упорядоченности нонтронитов электронографическим методом косых текстур. *Известия Академии наук СССР, серия геологическая*. 1978;10: 105–113.

13. Al-Ahmed A. (Ed.). Advanced applications of micro and nano clay II: synthetic polymer composites. In: *Materials Research Foundations*. Millersville, PA: Material Research Forum LLC; 2022. 290 p. <https://doi.org/10.21741/9781644902035>

14. Bel'chinskaya L. I., Khodosova N. A., Novikova L. A., Strel'nikova O. Y., Roessner F., Petukhova G. A., Zhabin A. V. Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 2. Determination of the ratio between active sites *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016;52(4); 599–606. <https://doi.org/10.1134/s2070205116040055>

15. Ходосова Н. А., Томина Е. В., Бельчинская Л. И., Жабин А. В., Куркин Н. А., Волков, А. С. Физико-химические характеристики нанокompозитного сорбента нонтронит/ CoFe_2O_4 . *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021;21(4); 520–528. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3636>

16. JCPDC PCPDFWIN: A Windows retrieval/display program for accessing the ICDD PDF — 2 Data Base, International Centre for Diffraction Data, 1997.

17. Brandon D., Kaplan W.D. *Microstructural characterization of materials*. John Wiley & Sons Ltd; 1999. 409 p. <https://doi.org/10.1002/9780470727133>

18. The list of substances, products, production processes, domestic and natural factors that are carcinogenic to humans. GN 1.1.029-98. Moscow: Goskomsanepidnadzor Russia; 1995. 17 p.

19. Стефан В: *Большой справочник минералов Ляпис. Все минералы от А до Я и их свойства. 5-е издание полностью переработанное и дополненное*. Мюнхен: Weise; 2008 г., ISBN 978-3-921656-70-9.

20. Нуризянов Р. М. *Геология Минералы и горные породы*. Альметьевск: Альметьевский государственный нефтяной институт; 2012. 84 с.

21. Bergaya F., Lagaly G. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 5*. Amsterdam: Elsevier; 2013. 787 p. Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com>

[rect.com/bookseries/developments-in-clay-science/vol/5/suppl/C](https://www.sciencedirect.com/bookseries/developments-in-clay-science/vol/5/suppl/C)

22. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. *Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений*. М.: Высшая школа; 1988. 400 с.

23. Крупская В. В., Закусин С. В., Тюпина Е. А., Доржиева О. В., Чернов М. С., Бычкова Я. В. Преобразование структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии. *Геохимия*, 2019;64(3): 300–319. <https://doi.org/10.31857/S0016-7525643300-319>

Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

tomina-e-v@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

Ходосова Наталья Анатольевна, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

nhodosova@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>

Синельников Александр Алексеевич, к. ф.-м. н., директор Центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

rnileme@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0549-4615>

Жабин Александр Васильевич, к. г.-м. н., доцент кафедры общей геологии и геодинамики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

zhabin01@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-3844-6302>

Куркин Николай Андреевич, аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). kurkin.nik@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0468-8207>

Новикова Людмила Анатольевна, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова (Воронеж, Российская Федерация).

yonk@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1635-7739>

Поступила в редакцию 04.03.2022; одобрена после рецензирования 15.03.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.4'161 + 546.65'161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10256>**Ап-конверсионная люминесценция в смешанных кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$, легированных ионами Er^{3+} , при возбуждении на длине волны 1532 нм**А. С. Низамутдинов¹✉, С. А. Букарев², С. В. Гушчин², А. А. Шавельев¹, М. А. Марисов^{1,3},
А. А. Шакиров¹, А. Г. Киямов¹, А. В. Астраханцева¹, А. А. Ляпин²¹Казанский федеральный университет,
ул. Кремлевская, 18, Казань 420008, Российская Федерация²Национальный исследовательский Мордовский государственный университет,
ул. Большевицкая, 68, Саранск 430005, Российская Федерация³Физико-технический институт им. Завойского, ФИЦ Казанского научного центра РАН,
Сибирский проспект, 10/7, Казань 420029, Российская Федерация**Аннотация**

Повышение эффективности апконверсионных люминофоров является одной из важных задач материаловедения. В настоящей работе мы обращаемся к разупорядоченным кристаллам, а именно, твердым растворам $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$, легированным ионами Er^{3+} , для улучшения спектральных характеристик и эффективности ап-конверсии из ближней ИК области спектра. Для исследуемых соединений измерен внешний квантовый выход ап-конверсионной люминесценции на уровне 9.4 % при плотности мощности возбуждения 6 Вт/см^2 на длине волны 1532 нм при 10 ат. % легирования Er^{3+} . Также исследованные кристаллы $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ позволяют регулировать параметр коррелированной цветовой температуры в диапазоне 2384–5149 К путем изменения концентрации и плотности мощности возбуждения. Выявленные в данной работе преимущества для кристаллических соединений $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$, такие как широкие полосы поглощения в инфракрасной области спектра, высокий внешний энергетический выход и управляемое распределение интенсивности полос люминесценции, делают их перспективными для повышения эффективности двухсторонних солнечных элементов.

Ключевые слова: ап-конверсионная люминесценция, внешний энергетический выход, коррелированные цветové температуры, Er^{3+} , кристаллы фторидов, твердые растворы

Финансирование: Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030) Эксперименты по выращиванию кристаллов выполнены в рамках субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету по государственному заданию № 0671-2020-0050.

Для цитирования: Низамутдинов А. С., Букарев С. А., Гушчин С. В., Шавельев А. А., Марисов М. А., Шакиров А. А., Киямов А. Г., Астраханцева А. В., Ляпин А. А. Ап-конверсионная люминесценция в смешанных кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$, легированных ионами Er^{3+} , при возбуждении на длине волны 1532 нм. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 387–396. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10256>

For citation: Nizamutdinov A. S., Bukarev S. A., Gushchin S. V., Shavelev A. A., Marisov M. A., Shakirov A. A., Kiiamov A. G., Astrakhantseva A. V., Lyapin A. A. Up-conversion luminescence in mixed crystals $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ doped with Er^{3+} ions excited at 1532 nm. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 387–396. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10256>

✉ Низамутдинов Алексей Сергеевич, e-mail: anizamutdinov@mail.ru

© Низамутдинов А. С., Букарев С. А., Гушчин С. В., Шавельев А. А., Марисов М. А., Шакиров А. А., Киямов А. Г., Астраханцева А. В., Ляпин А. А., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Апконверсионные материалы с повышающей конверсией, легированные редкоземельными ионами, широко используются для различных практических приложений. Эти материалы используются в качестве маркеров для обнаружения контрафактной продукции, визуализаторов лазерного излучения, твердотельных лазеров, биологических сенсоров, а также в солнечных панелях для повышения их эффективности. Фторидные матрицы характеризуются большой шириной запрещенной зоны и низкоэнергетичным спектром фононов, что обеспечивает низкий уровень безызлучательных потерь населенности возбужденных уровней и делает их эффективными в люминесцентных и ап-конверсионных приложениях [1–4].

Одним из подходов к повышению эффективности люминофоров является исследование неупорядоченных кристаллических матриц. Во-первых, такие матрицы могут обеспечивать уширение спектральных линий, что приводит к увеличению эффективности переноса энергии между примесными ионами и эффективности ап-конверсионной люминесценции. Во-вторых, искажения кристаллической решетки могут приводить к увеличению вероятностей электронных переходов, которые относительно малы для запрещенных внутрiconфигурационных $f-f$ переходов редкоземельных ионов. Несмотря на малые значения вероятностей, $f-f$ переходы редкоземельных ионов широко используются, поскольку они обладают спектральными линиями в различных спектральных диапазонах. Одним из наиболее популярных люминесцентных ионов для исследования ап-конверсии является ион Er^{3+} [5, 6]. Благодаря относительно большому времени жизни возбужденных состояний и значительному проявлению процессов кросс-релаксации он обеспечивает эффективную ап-конверсию с испусканием фотонов с энергией два и выше фотонов возбуждающего излучения [7]. Высокая эффективность процесса ап-конверсии во фторидах, легированных Er^{3+} , позволяет реализовать лазерную генерацию на длинах волн около 0.55 мкм (переход ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$) при накачке на длине волны 980 нм [8]. Также рекордное значение квантового выхода для ап-конверсионной люминесценции было измерено для пары ионов $Er^{3+}-Yb^{3+}$ [9, 10]. Еще интереснее то, что ионы Er^{3+} позволяют возбуждать антистоксову люминесценцию при накачке на 1530 нм, где интенсивность солнечного света еще значительна, а фотоэффект в кристаллическом крем-

нии уже отсутствует. Как известно из литературы, эффективность ап-конверсионной люминесценции Er^{3+} при возбуждении на длине волны 1530 нм может быть даже выше, чем при возбуждении на длине волны 980 нм, что, вероятно, связано с более длительным временем жизни состояния ${}^4I_{13/2}$ [11] и может обеспечить эффективный сбор энергии из-за более сильного сечения поглощения в спектральном диапазоне 1.5 мкм [11, 12]. Например, микрокристаллический порошок β -фазы $NaYF_4$ с легированием 20 % Er^{3+} показал внешний квантовый выход 0.34 % при освещенности $1090 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$ ($0.03 \text{ см}^2 \text{ Вт}^{-1}$) светом с длиной волны 1522 нм, при включении в оптически прозрачную (показатель преломления аналогичен показателю преломления люминофоров) акриловую клеящую среду (массовое соотношение 0.4:0.6) поликристаллические образцы того же состава $NaYF_4:Er^{3+}$ (20 %) внешний квантовый выход составил уже 2.5 % [13], и 6.5 % при включении в матрицу перфторциклобутана (ПФХБ) [14] с внешней квантовой эффективностью при облучении на длине волны 1523 нм.

Исследуемый материал относится к семейству фторидных матриц $BaY_{2-x}F_{8-x}$, характеризующихся моноклинной структурой и значительным колебательным уширением. Уже известно, что он обеспечивает значительную эффективность преобразования из ИК-диапазона спектра, например, измеренные значения внешнего квантового выхода (ВКВ) при возбуждении на 1557 нм 6.5 % и 4.1 % были достигнуты при плотности мощности освещения $8.5 \text{ Вт}/\text{см}^2$ для образцов 30 % Er^{3+} и 20 % Er^{3+} соответственно [15]. Нами была исследована ап-конверсионная люминесценция смешанных кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$, легированных ионами Er^{3+} , при возбуждении инфракрасным лазерным излучением с длиной волны 1532 нм на энергетический уровень ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} .

Целью данной работы является исследование эффективности преобразования света в кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ из спектральной области энергий фотонов ниже максимумов фотоэффекта перовскита и кремния в ближний ИК и видимый диапазоны спектра. А именно, исследованы спектральные характеристики ап-конверсионной люминесценции и ее эффективность при лазерном возбуждении на энергетический уровень ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} .

2. Методы исследования и характеристика материалов

Монокристаллы $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (1 ат. %, 5 ат. %, 10 ат. %, 20 ат. %, 30 ат. %) выращены в

Казанском федеральном университете методом Бриджмена, заключающимся в перемещении тигля с расплавом из высокотемпературной зоны в низкотемпературную. Рост кристаллов осуществлялся в графитовых тиглях.

Спектры поглощения ионов Er^{3+} в исследуемых кристаллах фторидов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 с двойным монохроматором. Спектры ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} регистрировали на спектрометрическом OL-770 VIS/NIR (спектральная ширина щели 100 мкм). Для возбуждения ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} до уровня $^4I_{15/2}$ использовался волоконный лазер непрерывного действия с длиной волны около 1532 нм. Диаметр лазерного луча, падающего на образец, был измерен с помощью анализатора луча BEAMAGE-3.0 (GenTec-EO) и оказался равным 420 ± 10 мкм.

Для расчета координат цветности и коррелированных цветовых температур (CCT) использовалась стандартная колориметрическая система CIE 1931 (X, Y).

Для определения внутреннего энергетического выхода (B_{in}) ап-конверсионной люминесценции была разработана экспериментальная установка на основе интегрирующей сферы OL IS-670-LED и спектрометрического OL-770 VIS/NIR. Непрерывное лазерное излучение после кварцевого ахроматического деполаризатора фокусировалось на образец, расположенный в центре сферы. Спектральную мощность ап-конверсион-

ной люминесценции измеряли с помощью спектрометрического. Интегрирующая сфера и спектрометрический прибор были соединены оптическим волокном. Экспериментальная установка была скорректирована на спектральную чувствительность с помощью эталонной галогенной лампы Goosch & Housego с известной спектральной выходной мощностью. Мощность лазерного излучения, падающего на образец, измерялась с помощью измерителя мощности на основе интегрирующей сферы с высокой чувствительностью.

Внешний энергетический выход (B_{ex}) ап-конверсионной люминесценции определялся как отношение мощности ап-конверсионной люминесценции в определенном спектральном диапазоне к мощности лазерного излучения, падающего на образец.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты экспериментов

3.1. Ап-конверсионная люминесценция кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$

В соответствии с порошковыми рентгенограммами (рис. 1) для синтезированных кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ образцы представляли собой ту же фазу, что и их гомолог BaY_2F_8 , относящийся к моноклинной системе, пространственной группе $C12/m1$ [16]. Различия в положении рефлексов очень малы, хотя для смешанного кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ они немного смещены в область малых углов.

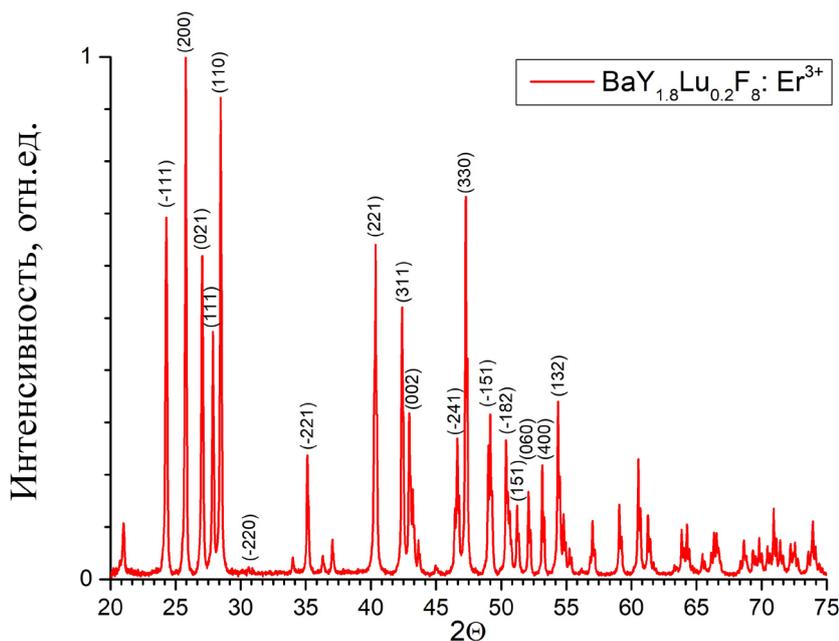


Рис. 1. Рентгенограмма кристаллического соединения $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$

Спектр поглощения кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ для электронного перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} в спектральном диапазоне 1400–1700 нм представлен на рис. 2 вместе со спектром солнечного излучения над атмосферой (спектр Солнца AM0) и у поверхности (спектр Солнца AM1.5) Земли. Видно, что полоса поглощения кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ значительно перекрывается со спектром солнечного излучения. Пунктирной стрелкой в спектре также показана длина волны возбуждения ап-конверсионной люминесценции на уровень $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} в нашем исследовании ($\lambda_{возб} \sim 1532$ нм).

Спектры ап-конверсионной люминесценции кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (20 ат. %) представлены на рис. 3 и состоят из электронных переходов $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается для полосы в области 1000 нм, соответствующей $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

Эволюция спектров люминесценции при изменении плотности мощности лазерного возбуждения с длиной волны 1532 нм представлена на рис. 4. Интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает с увеличением мощно-

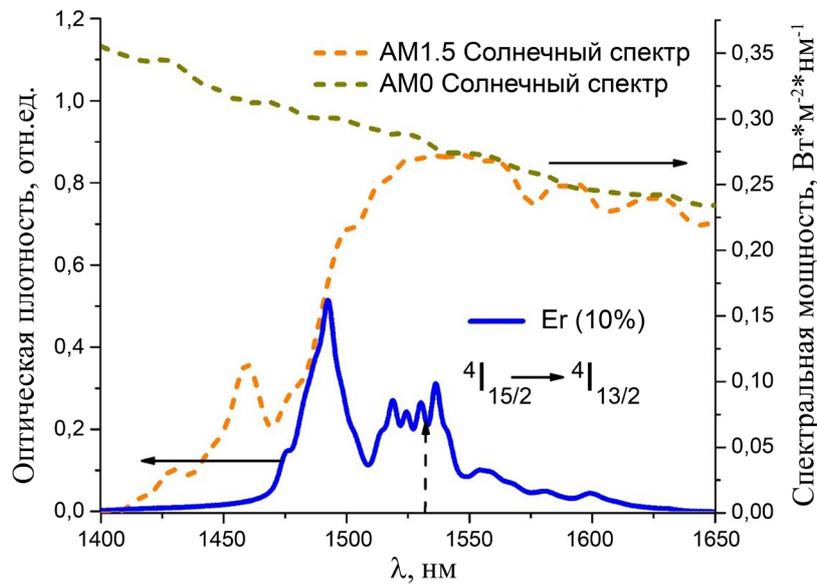


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ (10 ат. %) для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} и спектр солнечного излучения в атмосфере (AM0) и на земной поверхности (AM1.5)

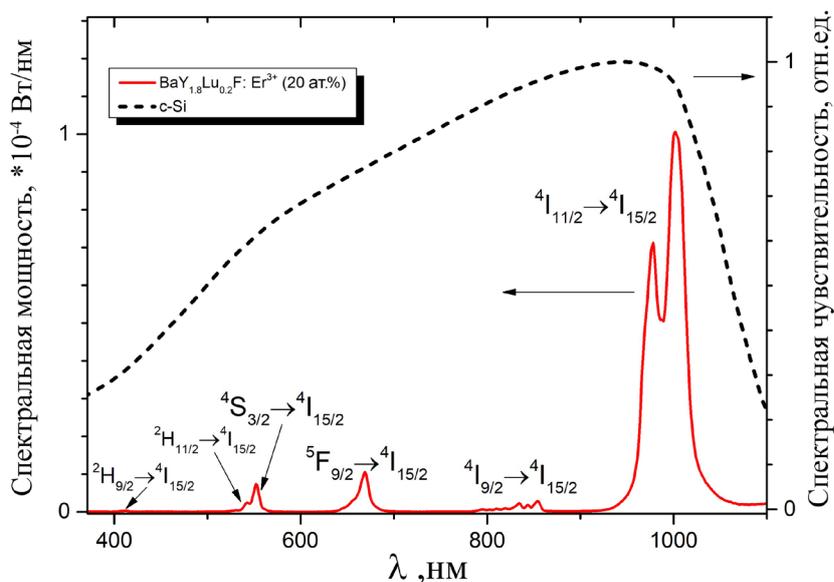


Рис. 3. Спектры ап-конверсионной люминесценции кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (20 ат. %) и спектральная чувствительность кристаллического кремния

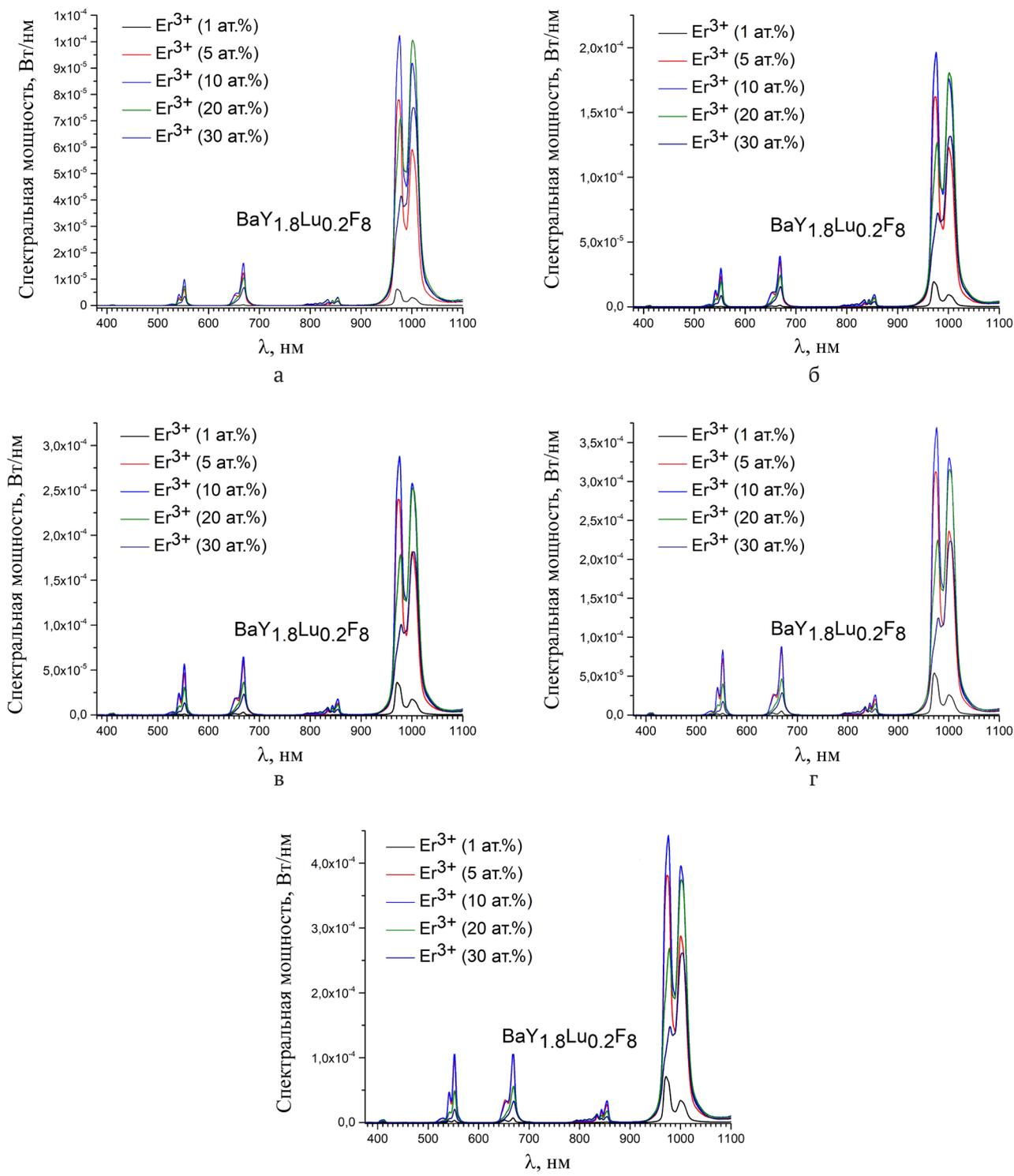


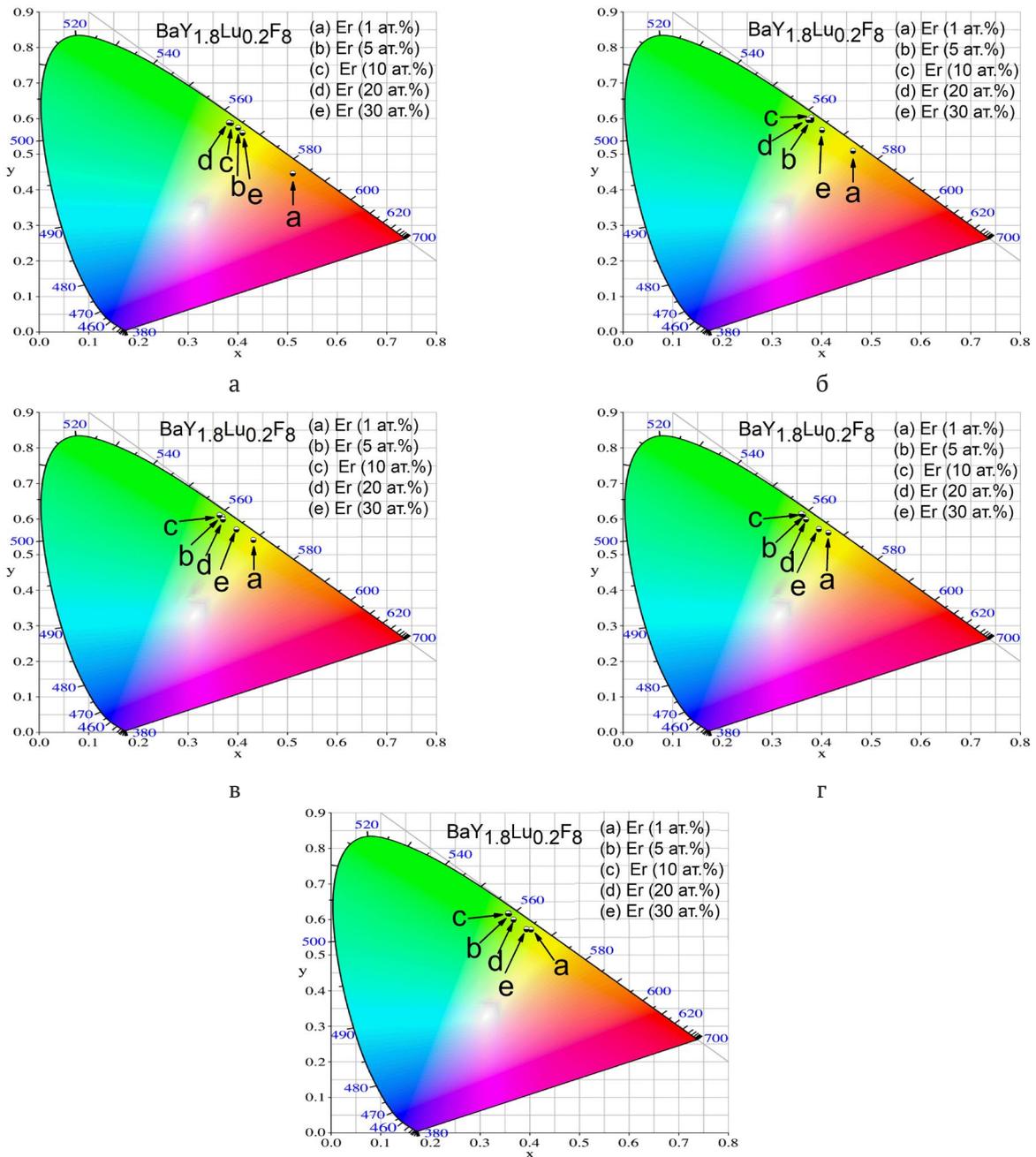
Рис. 4. Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8 \cdot Er^{3+}$ от плотности мощности лазерного возбуждения: а) 6 Вт/см², б) 12.7 Вт/см², в) 19 Вт/см², г) 25.5 Вт/см², д) 32 Вт/см

сти возбуждения, в исследованном диапазоне от 6 Вт/см² до 32 Вт/см² наблюдаются изменения формы спектров, которые обсуждаются далее.

Наибольшая интенсивность люминесценции для всех электронных переходов ионов Er^{3+} в диапазоне 300–1100 нм наблюдается у образца с концентрацией ионов Er^{3+} 10 ат. %. Интенсивность ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} увеличивается с увеличением концент-

рации до 10 ат. %, затем наблюдается концентрационное тушение для образцов с концентрацией 20 ат. % и 30 ат. %. Такая концентрационная зависимость наблюдалась для всех значений плотности мощности возбуждения.

Исследованы параметры ССТ и координаты цветности излучения ап-конверсионных люминофоров $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$. На рис. 5 показано положение на хроматической диаграмме ап-кон-



Д

Рис. 5. Хроматическая диаграмма ап-конверсионной люминесценции кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1532 нм и плотностью мощности 6 Вт/см² (а), 12.7 Вт/см² (б), 19 Вт/см² (в), 25.5 Вт/см² (г) и 32 Вт/см² (д)

версионной люминесценции исследуемых кристаллов при возбуждении лазерным излучением с плотностью мощности 6 Вт/см², 12.7 Вт/см², 19 Вт/см², 25.5 Вт/см² и 32 Вт/см². Значения температур ССТ и цветности представлены в табл. 1.

Параметры ССТ и координаты цветности излучения фторидных люминофоров зависят от плотности мощности возбуждения и концентрации редкоземельных ионов. Для образца $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ (20 ат. %) наблюдается зелено-желтая эмиссия с ССТ 4767–5002 К при плотности мощности возбуждения 6–32 Вт/см². По мере

увеличения плотности мощности возбуждения увеличивается и ССТ.

При увеличении концентрации ионов Er^{3+} от 1 ат. % до 30 ат. % параметр ССТ возрастает до концентрации 10 ат. % в интервале 2384–4767 К, а затем снова снижается до 4304 К при плотности мощности возбуждения 6 Вт/см². Наблюдаемый характер роста ССТ с ростом концентрации ионов Er^{3+} проявляется для всех исследованных плотностей мощности возбуждения. Зависимость ССТ от концентрации редкоземельных ионов и плотности мощности возбуждения представлена в табл. 1.

Таблица 1. Значения ССТ, координаты цветности, внутренний и внешний энергетический выход ап-конверсионной люминесценции в кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$

	$BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (1 %)	$BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (5 %)	$BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (10 %)	$BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (20 %)	$BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ (30 %)
Внутренний V_{en} (6 Вт/см ²), %	2.3	17.8	20.4	10.7	6.9
Внутренний V_{en} (12.7 Вт/см ²), %	3.2	19.4	19.0	9.9	6.2
Внутренний V_{en} (19 Вт/см ²), %	4.5	20.5	19.5	9.3	5.7
Внутренний V_{en} (25.5 Вт/см ²), %	5.1	20.2	19.0	8.9	5.4
Внутренний V_{en} (32 Вт/см ²), %	5.6	18.7	18.3	8.6	5.1
Внешний V_{en} (6 Вт/см ²), %	0.4	6.4	9.4	9.0	6.5
Внешний V_{en} (12.7 Вт/см ²), %	0.6	6.9	9.3	8.3	5.8
Внешний V_{en} (19 Вт/см ²), %	0.7	7.1	9.3	7.8	5.4
Внешний V_{en} (25.5 Вт/см ²), %	0.8	7.1	9.1	7.4	5.1
Внешний V_{en} (32 Вт/см ²), %	0.9	7.0	8.9	7.1	4.8
ССТ (6 Вт/см ²), К	2384	4469	4767	4704	4304
ССТ (12.7 Вт/см ²), К	3339	4827	4943	4912	4453
ССТ (19 Вт/см ²), К	3922	4992	5073	4959	4511
ССТ (25.5 Вт/см ²), К	4249	5087	5141	4985	4553
ССТ (32 Вт/см ²), К	4441	5149	5181	5002	4575
Координаты цветности (6 Вт/см ²)	X=0.5107 Y=0.4507	X=0.4010 Y=0.5786	X=0.3866 Y=0.5918	X=0.3824 Y=0.5928	X=0.4096 Y=0.5644
Координаты цветности (12.7 Вт/см ²)	X=0.4630 Y=0.5136	X=0.3792 Y=0.6006	X=0.3718 Y=0.6070	X=0.3734 Y=0.6003	X=0.4009 Y=0.5719
Координаты цветности (19 Вт/см ²)	X=0.4316 Y=0.5454	X=0.3689 Y=0.6110	X=0.3635 Y=0.6151	X=0.3704 Y=0.6030	X=0.3974 Y=0.5751
Координаты цветности (25.5 Вт/см ²)	X=0.4137 Y=0.5660	X=0.3627 Y=0.6167	X=0.3590 Y=0.6191	X=0.3686 Y=0.6033	X=0.3947 Y=0.5762
Координаты цветности (32 Вт/см ²)	X=0.4025 Y=0.5760	X=0.3586 Y=0.6208	X=0.3564 Y=0.6215	X=0.3676 Y=0.6042	X=0.3934 Y=0.5774

3.2. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$

Внутренний и внешний энергетический выход являются важными характеристиками при оценке применения кристаллических соединений $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ для повышения эффективности солнечных элементов и защиты ценных бумаг. Внутренний энергетический выход ап-конверсионной люминесценции в диапазоне 400–1100 нм определялся как отношение мощности излучения к поглощенной мощности возбуждения для кристаллов с концентрацией ионов Er^{3+} 1 ат. %, 5 ат. %, 10 ат. %, 20 ат. % и 30 ат. % соответственно. Результаты измерений при возбуждении различными плотностями мощности представлена в табл. 1. Видно, что максимальное значение выхода соответствует образцу с концентрацией ионов Er^{3+} 10 ат. %.

Максимальное значение внешнего энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции составило 9.4 % при плотности мощности возбуждения 6 Вт/см² для кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ (10 ат. %), которое оказалось выше, чем для $BaY_2F_8:Er$ из литературы [15] и на уровне солегированного Yb^{3+} люминофора $BaF_2:Er,Yb$ [10].

4. Заключение

В настоящей работе исследованы ап-конверсионные люминесцентные характеристики концентрационного ряда кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$, выращенных методом Бриджмена. Исследуемые кристаллы показали интенсивную ап-конверсионную люминесценцию при возбуждении ионов Er^{3+} до $^4I_{15/2}$ уровня лазерным излучением с длиной волны 1532 нм. Спектры люминесценции состояли из электронных переходов $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

Максимальное значение внешнего энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции составило 9.4 % при плотности мощности возбуждения 6 Вт/см² для состава $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ (10 ат. %), который, по-видимому, оказался оптимальным. Максимальное значение внутреннего энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции составило 20.4 % при плотности мощности возбуждения 6 Вт/см² для кристалла $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ (10 ат. %).

Также исследованные кристаллы $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$ позволяют управлять формой спектров ап-конверсионной люминесценции. Изменяя концентрацию и плотность мощности

возбуждения, удалось получить ап-конверсионное излучение с параметрами ССТ в диапазоне 2384–5149 К.

Выявленные в данной работе преимущества для кристаллических соединений $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er^{3+}$, такие как широкие полосы поглощения в инфракрасной области спектра, высокий внешний энергетический выход и управляемое распределение интенсивности полос люминесценции, делают их перспективными для повышения эффективности двухсторонних солнечных элементов.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Lüthi S. R., Pollnau M., Güdel H. U., Nehlen M. P. Near-infrared to visible upconversion in Er^{3+} -doped $Cs_3Lu_2Cl_9$, $Cs_3Lu_2Br_9$, and $Cs_3Y_2I_9$ excited at 1.54 μm . *Physical Review B*. 1999;60(1): 162–178. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.162>
- Wang Y., Ohwaki J. New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion. *Applied Physics Letters*. 1993;63(24): 3268–3270. <https://doi.org/10.1063/1.110170>
- Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Константинович И. В., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>
- Singh R., Madirov E., Busko D., Hossain I. M., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Kuznetsov S. V., Farooq A., Gharibzadeh S., Paetzold U. W., Richards B. S., Turshatov A. Harvesting sub-bandgap photons via upconversion for perovskite solar cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021;13(46): 54874–54883. <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c13477>
- Van Den Hoven G. N., Snoeks E., Polman A. Upconversion in Er-implanted Al_2O_3 waveguides. *Journal of Applied Physics*. 1996;79(3): 1258–1266. <https://doi.org/10.1063/1.361020>
- Lyapin A. A., Gushchin, S. V., Kuznetsov S. V., Ryabochkina P. A., Ermakov A. S., Proydakova V. Yu., Voronov V. V., Fedorov P. P., Artemov S. A., Yaprntsev A. D., Ivanov V. K. Infrared-to-visible upconversion

luminescence in $\text{SrF}_2:\text{Er}$ powders upon excitation of the $^4\text{I}_{13/2}$ level. *Optical Materials Express*. 2018;8(7): 1863–1869. <https://doi.org/10.1364/OME.8.001863>

7. Rubin J., Brenier A., Moncorge R., Pedrini C. Excited-state absorption and energy transfer in Er^{3+} -doped LiYF_4 . *Journal of Luminescence*. 1986;36(1): 39–47. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(86\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(86)90029-3)

8. Brede R., Heumann E., Koetke J, Danger T., Huber G., Chai B. Green up-conversion laser emission in Er-doped crystals at room temperature. *Applied Physics Letters*. 1993;63(15): 2030–2031. <https://doi.org/10.1063/1.110581>

9. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-dependent upconversion quantum yield of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nano- and micrometer-sized particles-measurements and simulations. *Nanoscale*. 2017;9(28): 10051–10058. <https://doi.org/10.1039/c7nr02449e>

10. Madirov E. I., Konyushkin V. A., Nakladov A. N., Fedorov P. P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I. A., Richards B. S., Kuznetsov S. V., Turshatov A. An up-conversion luminophore with high quantum yield and brightness based on $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ single crystals. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021;9(10): 3493–3503. <https://doi.org/10.1039/d1tc00104c>

11. Liu Y., Zhou Z., Zhang S., Zhao E., Ren J., Liu L., Zhang J. Mechanisms of upconversion luminescence of Er^{3+} -doped NaYF_4 via 980 and 1530 nm excitation. *Nanomaterials*. 2021;11(10): 2767. <https://doi.org/10.3390/nano11102767>

12. Ivanova S., Pellé F. Strong 1.53 μm to NIR–VIS–UV upconversion in Er-doped fluoride glass for high-efficiency solar cells. *Journal of the Optical Society of America B*. 2009;26(10): 1930–1937. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.26.001930>

13. Shalav A., Richards B. S., Trupke T. Application of $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Applied Physics Letters*. 2005;86(1): 013505-1–013505-3. <https://doi.org/10.1063/1.1844592>

14. Ivaturi A., MacDougall, Sean K. W., Martín-Rodríguez R., Quintanilla M., Marques-Hueso J., Krämer, Karl W., Meijerink A., Richards, Bryce S. Optimizing infrared to near infrared upconversion quantum yield of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ in fluoropolymer matrix for photovoltaic devices. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(1): 013505. <https://doi.org/10.1063/1.4812578>

15. Boccolini A., Faoro R., Favilla E., Veronesi S., Tonelli M. BaY_2F_8 doped with Er^{3+} : An upconverter material for photovoltaic application. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(6): 064904. <https://doi.org/10.1063/1.4817171>

16. Kaminskii A. A., Sobolev B. P., Sarkisov S. E., Denisenko G. A., Ryabchenkov V. V., Fedorov V. A., Uvarova T. V. Physicochemical aspects of the synthesis of $\text{BaLn}_2\text{F}_8\text{-Ln}^{3+}$ single crystals. Spectroscopy and stimulated emission of these crystals. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1982;18(3): 482–497. (In Russ.)

Информация об авторах

Низамутдинов Алексей Сергеевич, к. ф.-м. н., с. н. с. научно-исследовательской лаборатории Баланс С, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии, Казанский федеральный университет (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1559-6671>
anizamutdinov@mail.ru

Гуцин Сергей Вячеславович, аспирант, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва (Саранск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1680-337X>
serg.guschin1703@gmail.com

Букарев Сергей Александрович, аспирант, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва (Саранск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2781-5974>
bukarevsa@yandex.ru

Шавельев Алексей Андреевич, м. н. с. научно-исследовательской лаборатории Баланс С, м. н. с. научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, Казанский федеральный университет (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5700-6989>
alexey.shavelev@gmail.com

Марисов Михаил Александрович, к. ф.-м. н., с. н. с. Казанского физико-технического института, с. н. с. научно-исследовательской лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, Казанский федеральный университет (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8425-7046>
m.a.marisov@gmail.com

Шакиров Айнур Адыхамович, м. н. с. Казанский федеральный университет (Казань, Российская Федерация)

<https://orcid.org/0000-0002-6140-3714>
shakirov_1995@mail.ru

Киямов Айрат Газинурович, к. ф.-м. н., с. н. с., Казанский федеральный университет (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5376-7000>
airatphd@gmail.com

Астраханцева Анна Витальевна, лаборант-исследователь, Казанский федеральный университет (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1670-3064>

anya4324@gmail.com

Ляпин Андрей Александрович, к. ф.-м. н., доцент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарёва (Саранск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6963-9801>

andrei_lyapin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2022; одобрена после рецензирования 01.07.2022; принята к публикации 15.07.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.



Аннотации на английском языке

Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>**Selective ion-exchange sorbents for caesium extraction from alkaline radioactive solutions. Review**

V. A. Ivanov, S. I. Kargov, O. T. Gavlina

*Lomonosov Moscow State University, the Faculty of Chemistry, GSP-1, building 3, 1 Leninskiye Gory, Moscow 119991, Russian Federation***Abstract**

This review covers studies dedicated to the search for and development of sorbents for the extraction of the caesium-137 radioactive isotope from highly mineralised, highly alkaline solutions that are waste products of nuclear plants. This isotope with a half-life of 30.2 years is one of the most significant contributors to the radioactivity of the waste. It was shown that phenolic sorbents play the key role in caesium extraction from such solutions, they are able to exchange ions on phenolic groups in alkaline solutions, exhibiting high selectivity to caesium against large amounts of sodium and potassium ions. The sorbents make it possible to filter large solution flows, as well as to elute concentrated caesium quantitatively and rapidly with a small volume of acid. We compared the selectivity of sorbents obtained by the condensation of phenol and diatomic phenols with formaldehyde as well as modern materials obtained by the condensation of calixarenes and resorcinarenes with aldehyde. It was shown that the latter do not have any advantage in selectivity and are of lower chemical stability. Therefore, resorcinol-based materials are considered the key element in solving the problem of extracting the caesium-137 isotope from alkaline solutions. We analysed the current state of the problem. This article explains the nature of the high selectivity of phenolic sorbents for caesium ions and why the special arrangement of functional groups of calixarene and resorcinarene resins does not result in increased selectivity as compared with conventional phenol- and resorcinol-based materials.

Keywords: caesium-137 isotope, highly mineralised alkaline solutions, ion exchange, sorption, selectivity, resorcinol-formaldehyde resin, calixarene, resorcinarene

Funding: The work was carried out as part of the project “Molecular and supramolecular structure of individual substances, hybrid and functional materials” (state-funded, section 0110 (for the topics under the state project), Centre of Information Technology and Systems for Executive Authorities number 121031300090-2).

For citation: Ivanov V. A., Kargov S. I., Gavlina O. T. Selective ion-exchange sorbents for caesium extraction from alkaline radioactive solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 287–299. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

Для цитирования: Иванов В. А., Каргов С. И., Гавлина О. Т. Селективные ионообменные сорбенты в решении проблемы извлечения цезия из щелочных радиоактивных растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 287–299. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9850>

Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9851>**Influence of magnetron sputtering conditions on the structure and surface morphology of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ thin films on a GaAs (100) substrate**O. V. Devitsky^{1,2}, A. A. Zakharov², I. S. Lunin^{1,2}, I. A. Sysoev², A. S. Pashchenko^{1,2}, D. S. Vakalov², O. M. Chapura²¹*Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 41 Chekhov str., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation*²*North Caucasian Federal University, 1 Pushkina str., Stavropol 355017, Russian Federation***Abstract**

We present the results of the study of the structure and surface morphology of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ thin films on a GaAs substrate. Thin films were obtained by magnetron sputtering from a specially formed $\text{In}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{As}$ target in an argon atmosphere.

The obtained samples of thin films were studied by Raman scattering, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was shown that the grains of the films obtained at a substrate temperature below 600 °C were not faceted and were formed through the coalescence of grains with a size of 30–65 nm. At a substrate temperature of 600 °C, films consisted of submicron grains with a visible faceting.

It was determined that the average grain size increased and the root-mean-square roughness of thin films decreased due to an increase in the substrate temperature. Thin films obtained at a substrate temperature of 600 °C possessed the best structural properties.

Keywords: Magnetron sputtering, Thin films, Raman scattering, Surface morphology, A^3B^5 compounds

Funding: The study received financing within the framework of state order of the Federal Research Centre Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, state registration number 122020100326-7. It was conducted utilising the equipment of the centre for collective use of the North-Caucasus Federal University and supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia, unique project identifier RF-2296.61321X0029 (agreement No. 075-15-2021-687).



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to NCFU for their help within the competition for supporting projects of research teams and individual researchers of the North Caucasus Federal University.

For citation: Devitsky O. V., Zakharov A. A., Lunin L. S., Sysoev I. A., Pashchenko A. S., Vakalov D. S., Chapura O. M. Influence of magnetron sputtering conditions on the structure and surface morphology of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ thin films on a GaAs (100) substrate. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 300–305. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9851>

Для цитирования: Девидский О. В., Захаров А. А., Лунин Л. С., Сысоев И. А., Пашченко А. С., Вакалов Д. С., Чапура О. М. Влияние условий магнетронного распыления на структуру и морфологию поверхности тонких пленок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ на подложке GaAs (100). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 300–305. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9851>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

Synthesis of magnetic chromium substituted cobalt ferrite $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ adsorbents for phosphate removal
Qui Anh Tran^{1,2}, Nhat Linh Tran^{1,2}, Dang Khoa Nguyen Anh^{1,2}, Quynh Nhu Le Thi^{1,2}, The Luan Nguyen^{1,2},
Huu Thinh Pham Nguyen^{1,2}, Anh Tien Nguyen³, Quoc Thiet Nguyen⁴, Tien Khoa Le^{1,2}

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Ho Chi Minh city, Vietnam

²Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁴Institute of Applied Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 1B TL29 District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract

In this work, we aimed to prepare chromium substituted cobalt ferrite $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ powders by a simple coprecipitation-annealing method with different Cr contents to create novel magnetic adsorbents for the removal of phosphate ions from water. The effects of Cr substitution on the crystal structure, phase composition, morphology, surface atomic composition, surface area and magnetic properties of our adsorbents were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller nitrogen adsorption-desorption and vibrating sample magnetometry. According to the results, all our $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ samples exhibited higher phosphate adsorption than CoFe_2O_4 powder but their magnetic properties were reduced for increasing Cr substitution. Among them, the $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ sample was found to be the most promising material since its magnetic properties are still high to allow it to be easily separated from the solution and its maximum P adsorption capacity (according to the Langmuir model) was estimated to be 4.84 times higher than CoFe_2O_4 , which can be attributed to the presence of Cr^{3+} ions on the surface and the enhanced surface specific area of this substituted sample. Moreover, the adsorption data of $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ sample also fitted well to the pseudo second order kinetic model, revealing the adsorption rate constant of $0.87 \text{ mgP}^{-1}\text{s}^{-1}$, two times superior to CoFe_2O_4 .

Keywords: Chromium substitution; Cobalt ferrite; Phosphate removal; Magnetic adsorbent; Surface Cr^{3+} content

For citation: Tran Q. A., Tran N. L., Nguyen A. D. K., Le T. Q. N., Nguyen L. T., Nguyen H. T. P., Nguyen A. T., Nguyen T., Q., Le T. K. Synthesis of magnetic chromium substituted cobalt ferrite $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ adsorbents for phosphate removal. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 306–314. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

Для цитирования: Чан К. А., Чан Н. Л., Нгуен А. Д. К., Ле Т. К. Н., Нгуен Л. Т., Нгуен Ч. Т. Ф., Нгуен А. Т., Нгуен Т. К., Ле Т. К. Синтез магнитных адсорбентов хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ для удаления фосфатов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 306–314. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

The effect of the moisture content in benzoic acid on the electrical conductivity of its melts

V. I. Kichigin¹, I. V. Petukhov¹, A. R. Kornilitsyn¹, S. S. Mushinsky²

¹Perm State University,

15 Bukireva str., Perm 614990, Russian Federation

²Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company,

106 25th October str., Perm 614990, Russian Federation

Abstract

The purpose of our study was to analyse the effect of the moisture content in benzoic acid on the electrical conductivity of its melts.

The measurements were performed using impedance spectroscopy in a hermetically sealed metal cell with the temperature of the melts being 160–200 °C. Samples of benzoic acid with different moisture content were used: (i) as-received benzoic acid; (ii) acid dried over anhydrous calcium chloride; (iii) acid exposed to air at 100 % relative humidity.

The study demonstrated that electrical conductivity increased with an increase in the amount of moisture in the acid (the conductivity of the sample with the highest moisture content was about 2.5 times higher than that of the driest sample).

The results obtained are of importance for understanding the mechanisms of proton exchange processes on lithium niobate crystals and can be used for the production of proton-exchange waveguides with stable characteristics.

Keywords: electrical conductivity, benzoic acid, melt, moisture, proton exchange

Acknowledgements: the reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research and by the the Perm Territory, project No. 20-42-596001.

For citation: Kichigin V. I., Petukhov I. V., Kornilitsyn A. R., Mushinsky S. S. The effect of the moisture content in benzoic acid on the electrical conductivity of its melts. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

Для цитирования: Кичигин В. И., Петухов И. В., Корнилицын А. Р., Мушинский С. С. Влияние влажности бензойной кислоты на электропроводность ее расплавов. 2022;24(3): 315–320. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9853>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>**The influence of the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix on interfacial effects in nanocomposites**

G. V. Kozlov, I. V. Dolbin

*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University,
173 Chernyshevsky str., Nalchik 360004, Russian Federation***Abstract**

It is now a well-known fact that interfacial effects play a decisive role in the formation of the properties of polymer composites on the whole and nanocomposites in particular. Therefore, this article investigates the relations between the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix of a nanocomposite and the level of interfacial adhesion which is characterised by dimensionless parameter b_a .

It was shown that carbon nanotubes form ring-like structures, which are analogous to macromolecular coils of branched polymer chains and represent a specific type of aggregates for nanofillers of this type. Such ring-like structures can be geometrically described either by a full circle ("closed" structures) or by a part of it (arc) ("open" structures). The amplification of the aggregation process of carbon nanotubes characterised by a decrease in the radius of the ring-like structures is accompanied by a decrease in the fractal dimension of their surface compared to the nominal maximum value. When the ring-like structures reach the smallest possible (about 130 nm) radius, their surface is perceived by the polymer matrix as absolutely smooth, i.e. with a dimension of $d=2$. This determines the transition of the level of interfacial adhesion from nanoadhesion to perfect adhesion by Kerner. The nanoadhesion effect allows significantly improving the properties of polymer/carbon nanotube nanocomposites. The nanoadhesion effect only takes place if the surface of the ring-like structures of nanotubes is fractal.

Parameter b_a , which characterises the level of interfacial adhesion in polymer nanocomposites, linearly increases with an increase in the fractal dimension of the surface of carbon nanotube aggregates. In this case, the highest attainable nominal dimension of the nanotubes surface, equal to ~ 2.85 , is only achieved for "open" ring-like structures. The proposed analytical methods make it possible to predict both interfacial characteristics and the properties of polymer/carbon nanotube nanocomposites.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, ring-like structures, aggregation, interfacial adhesion, surface, fractal dimension

For citation: Kozlov G. V., Dolbin I. V. The influence of the structure of carbon nanotubes in the polymer matrix on interfacial effects in nanocomposites. *Condensed Matter and Interphases*. 2022; 24(2): 321–325. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>

Для цитирования: Козлов Г. В., Долбин И. В. Влияние структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице на межфазные эффекты в нанокompозитах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022; 24(2): 321–325. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9854>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9855>**Structural-phenomenological analysis of interrelation of microstructure indexes and properties of set cement systems**A. A. Ledenev¹, V. T. Pertsev², O. B. Rudakov², S. M. Usachev²*¹Air Force Military Educational and Scientific Center «Air Force Academy
named after Professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin» (Voronezh),
54a Starykh Bolshevikov str., Voronezh 394064, Russian Federation**²Voronezh State Technical University,
84 20-letiya Oktyabrya str., Voronezh 394006, Russian Federation***Abstract**

The study of the chemical and physical processes of solidification of polydisperse cement systems until now is based predominantly on empirical approaches. The phenomenological analysis of the interrelation of structure coefficients of set cement systems at the microlevel with their physical-mechanical properties was proposed as one of scientifically-practical approaches to control of physical and chemical processes of structure formation of controlled-quality concretes. The comparison of the quantity indicators of a microstructure of cement rock and its functional properties can be used for the estimation of structural modifications with a variation in the composition of cement systems. The aim of the study was to obtain quantitative data of the structural-phenomenological analysis of set cement systems for determination of interrelation of microstructure indexes with their physical-mechanical properties.

For the analysis of the structure of cement systems we used fractal geometry and the theory of passing (percolation)-based methods as well as modern modelling methods and scanning electronic and atomic-power microscopy. Fractal index D and micro-coarseness index S were used for a quantitative estimation of the microstructure of cement rock obtained without an additive and with an organomineral additive. These indexes were compared with the properties of cement rock determined during standard physical-mechanical trials.

The calculation of microstructure indicators and determination of the optimal content of the components of the organomineral additive allowed increasing the understanding of the fractal-cluster mechanism of self-organization of cement systems, taking into account the topology of particle distribution. The interrelation between the D and S indicators, compressive resistance and the density of the cement stone was shown. The higher fractal parameter and a relatively low level of micro-coarseness were indicators of the material with improved physical-mechanical properties. The monitoring of changes of D and S indicators can be used to control the structural formation processes of cement systems.

Keywords: Polydisperse cement systems, Fractal-cluster microstructures, Electron microscopy, Fractality, Micro-coarseness, Physical-mechanical properties

Funding: the experimental studies were carried out using the facilities of the Professor Borisov Centre for Collective Use, Voronezh State Technical University which is partly supported by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation, Project No. 2021-2296-512-0001-060.

For citation: Ledenev A. A., Pertsev V. T., Rudakov O. B., Usachev S. M. Structural-phenomenological analysis of interrelation of microstructure indexes and properties of set cement systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 326–334. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9855>

Для цитирования: Леденев А. А., Перцев В. Т., Рудаков О. Б., Усачев С. М. Структурно-феноменологический анализ взаимосвязи показателей микроструктуры и свойств затвердевших цементных систем. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 326–334. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9855>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>**Phase equilibria in the MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ system**F. M. Mammadov^{1,2}, S. Z. Imamaliyeva¹, Ya. I. Jafarov², I. B. Bakhtiyarly¹, M. B. Babanly¹¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry n.a. M. Nagiyev of the Azerbaijan National Academy of Sciences, 113 H. Javid av., Baku Az1143, Azerbaijan²Baku State University,

23 Z. Khalilova str., Baku Az1148, Azerbaijan

Abstract

A family of compounds with the general formula AB₂X₄ (A – Mn, Fe, Co, Ni; B – Ga, In, Sb, Bi; X – S, Se, Te) and complex phases of variable compositions based on them are among promising functional materials with thermoelectric, photoelectric, optical, and magnetic properties. In this article, we continued the study of multi-component systems based on the chalcogenides of transition metals and presented the results of the study of phase equilibria in the MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ system using differential thermal analysis and X-ray phase analysis.

Based on the experimental results, we built the polythermal cross sections MnTe–MnGaInTe₄ and MnGa₂Te₄–[A] (where [A] is a biphasic alloy of the 2MnTe–MnIn₂Te₄ side system of the 50.0 mol% MnIn₂Te₄ composition) as well as an isothermal section of a phase diagram at 800 K and a projection of the liquidus surface. It was established that the liquidus consists of the fields of primary crystallisation of 4 phases: 1 – Mn-ht; 2 – phases based on various modifications of MnTe; 3 – γ_1 ; 4 – γ_2 . We also identified types and coordinates of non-variant and monovariant equilibria.

Based on triple compounds (MnGa₂Te₄, MnIn₂Te₄), we determined wide regions of solid solutions that are of particular interest as magnetic materials.

Keywords: Manganese-gallium telluride, Manganese-indium telluride, Phase diagram, Liquidus surface, Solid solutions, Magnetic materials

Funding: The study was carried out within the framework of the scientific programme of the international laboratory “Promising materials for spintronics and quantum computing”, created at the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy of Sciences (Azerbaijan) and the Donostia International Physics Center (Spain) and with the partial financial support of the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan – grant EIF-BGM-4-RFTF-1(2017)-21/11/4-M-12.

For citation: Mammadov F. M., Imamaliyeva S. Z., Jafarov Ya. I., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>

Для цитирования: Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе MnTe–MnGa₂Te₄–MnIn₂Te₄. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>**Synthesis of chemically pure β -phase powders of gallium(III) oxide**

A. M. Samoylov, S. S. Kopytin, K. V. Oreshkin, E. A. Shevchenko

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The purpose of our study was to develop an optimal procedure for the synthesis of the β -phase of gallium(III) oxide with a high degree of chemical purity. Based on the analysis of the possible synthesis methods of the β -phase of gallium(III) oxide, we suggested a procedure which uses gallium(III) nitrate crystalhydrate as a precursor for obtaining the final product. The article demonstrates that during the synthesis of gallium(III) nitrate by means of direct interaction between metallic gallium and concentrated nitric acid, a hygroscopic crystalhydrate is formed with the formula Ga(NO₃)₃·9H₂O.

Powders of the β -phase of Ga₂O₃ were synthesised by means of the thermal decomposition of gallium(III) nitrate in an oxygen atmosphere. Electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray phase analysis (XRD) were used to determine the quantitative chemical composition, stoichiometry, and crystal structure of the gallium(III) oxide samples synthesised at different temperatures. The EPMA of the powders calcinated at temperatures $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950$ °C demonstrated that the ratio of the elements was constant and corresponded to the stoichiometric composition of Ga₂O₃. A comparative analysis of the X-ray diffraction peaks demonstrated that with an increase in the decomposition temperature within the range $T_{\text{calc}} = 500\text{--}950$ °C, the symmetry of the structure of the Ga₂O₃ powders decreased from the cubic to the monoclinic. The study also determined that the samples of gallium(III) oxide synthesised at $T_{\text{calc}} = 950$ °C are single-phase and consist entirely of the monoclinic β -phase. The XRD data was used to calculate the crystal lattice parameters of the samples of the β -phase of Ga₂O₃ synthesised at $T_{\text{calc}} = 950$ °C.

Keywords: Gallium (III) oxide, Gallium (III) nitrate, Polymorphous modifications, Stoichiometry, Crystal structure, Monoclinic crystal system, Lattice parameters

Funding: The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020-2022, project No. FZGU-2020-0036.

Acknowledgements: Powder diffraction and electron probe microanalysis were carried out using the equipment of the Centre for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

For citation: Samoylov A. M., Kopytin S. S., Oreshkin K.V., Shevchenko E. A. Synthesis of chemically pure powders of β -phase of gallium(III) oxide. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

Для цитирования: Самойлов А. М., Копытин С. С., Орешкин К. В., Шевченко Е. А. Синтез химически чистых порошков β -фазы оксида галлия (III). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 345–355. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9857>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9858>**Engineering of biomimetic composite dental materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and light-curing adhesive**P. V. Seredin¹, D. L. Goloshchapov¹, Asaad A. H. AlZubaidi², V. M. Kashkarov¹, N. S. Buylov¹, Yu. A. Ippolitov³, J. Vongsvivut⁴¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Medical Instruments Techniques Engineering Department, Technical College of Engineering, Al-Bayan University, Baghdad, Iraq³Department of Pediatric Dentistry with Orthodontia, Voronezh State Medical University, 11 Studentcheskaya str., Voronezh 394006, Russian Federation⁴ANSTO–Australian Synchrotron,

800 Blackburn Road, Clayton, Victoria 3168, Australia

Abstract

With the use of light-curing Bis-GMA (Bis-phenol-A glycidylmethacrylate) adhesive and nanocrystalline carbonate-substituted calcium hydroxyapatite (nano-cHAp), corresponding by an aggregate set of characteristics to the apatite of human enamel and dentin obtained from the biogenic source of calcium – egg's shell of birds biomimetic Bis-GMA/nano-cHAp adhesives were synthesized.

Introduction and distribution of nano-cHAp filler in the adhesive matrix as well as its interaction with molecular groups of the latter one resulted in the change of chemical bonds that was evidenced by the data of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In summary, for the specified nanofiller concentration increased values of Vicker hardnesses (VH) and degree of conversion were attained simultaneously while light curing of Bis-GMA/nano-cHAp adhesive.

This result would provide a considerable influence on the following application of the developed biomimetic adhesives and clinical successes of teeth restoration with the use of these composites.

Keywords: Biomimetic strategies; Nanodentology; Calcium hydroxyapatite; Adhesives

Funding: This work was supported by the grant of Russian Science Foundation, grant number 21-15-00026.

The access to scientific equipment and methodology was provided under support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, Agreement N 075-15-2021-1351.

Data availability: The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgments: The part of this research was undertaken with The Infrared Microspectroscopy (IRM) beamline at the Australian Synchrotron.

For citation: Seredin P. V., Goloshchapov D. L., AlZubaidi Asaad A. H., Kashkarov V. M., Buylov N. S., Ippolitov Yu. A., Vongsvivut J. Engineering of biomimetic composite dental materials based on nanocrystalline hydroxyapatite and light-curing adhesive. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9858>

Для цитирования: Середин П. В., Голощапов Д. Л., Альзубайди Асаад А. Х., Кашкаров В. М., Буйлов Н. С., Ипполитов Ю. А., Вонгсвивут Дж. Разработка биомиметических композитных стоматологических материалов на основе нанокристаллического гидроксиапатита и светоотверждаемого адгезива. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 356–361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9858>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>**Effect of pore size on phase transitions in rubidium tetrachlorozincate nanoparticles in porous glass matrices**L. S. Stekleneva^{1,3}, A. A. Bryanskaya¹, M. A. Pankova², S. V. Popov³, L. N. Korotkov¹¹Voronezh State Technical University,

84 20-Letiya Oktyabrya str., Voronezh 394006, Russian Federation

²Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation,

53 Prospekt Patriotov, Voronezh 394065, Russian Federation

Air Force Military Educational and Scientific Centre "Zhukovsky and Gagarin Air Force Academy"

54a Starykh Bol'shevikov ul., Voronezh 394064, Russian Federation

Abstract

It is well known that below a certain temperature (T_i), local displacements of individual atoms from their original positions occur in ferroelectric crystals with incommensurate phases. They form a spatial wave with a length of λ , which is incommensurate with the lattice period a , i.e. the λ/a ratio is irrational. The wavelength increases as the temperature decreases. Near the phase transition temperature T_c , it reaches a length comparable to the size of the ferroelectric domains, as in the model rubidium tetrachlorozincate crystal (Rb_2ZnCl_4). In ultrafine Rb_2ZnCl_4 crystals, the increase in λ is hindered by the size of the crystallite. Therefore, the physical properties of nanocrystalline rubidium tetrachlorozincate are expected to be considerably different from those of the bulk sample.

One of the methods for producing nanosized ferroelectric materials is a method based on embedding the material from a solution into porous matrices with nanometre-sized through-pores. We applied this method to study the effect of the size of ultrafine rubidium tetrachlorozincate crystallites on its dielectric properties and the phases occurring in the nanocrystallites.

For the experiment, we used samples of polycrystalline Rb_2ZnCl_4 and composites obtained by incorporation of Rb_2ZnCl_4 salt from aqueous solution into porous silicon oxide matrices with an average through-pore diameter of 46 and 5 nm (RS-46 and RS-5, respectively). The temperature dependencies of their dielectric permittivity were studied within the range of 100 to 350 K. We determined the temperatures of transition to the incommensurate (T_i) and ferroelectric (T_c) phases, as well as the mobility deceleration temperatures of ferroelectric domain boundaries in rubidium tetrachlorozincate nanocrystallites in the RS-46 composite. In Rb_2ZnCl_4 particles in the RS-5 composite, only the transition to the incommensurate phase occurs. In contrast to the bulk material, it shows features of the first-order phase transition.

Keywords: Incommensurate phase, Composite, Porous glass, Ferroelectric phase transition, Dielectric permittivity

Funding: The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 19-32-90164.

Acknowledgements: The authors would like to thank Rysiakiewicz - Pasek E. for porous glass matrices, as well as Kashirin M. A. for his help with the X-ray diffraction experiment.

For citation: Stekleneva L. S., Bryanskaya A. A., Pankova M. A., Popov S. V., Korotkov L. N. Effect of pore size on phase transitions in rubidium tetrachlorozincate nanoparticles in porous glass matrices. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 000-000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>

Для цитирования: Стекленева Л. С., Брянская А. А., Панкова М. А., Попов С. В., Коротков Л. Н. Влияние размеров пор на фазовые переходы в наночастицах тетрахлорцинка рудития в пористых стекланных матрицах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 000–000. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

Analysis of the variations in the surface properties of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles obtained by different synthesis methods

V. V. Syzrantsev

Grozny State Oil Technical University,

100 Isaeva av., Grozny 364051, Russian Federation

Abstract

The article presents a comparative study of the surface properties of silica and alumina nanoparticles synthesized by various methods. Using the IR spectroscopy we demonstrated that the synthesis method affect the surface properties of nanoparticles while maintaining the phase composition of the material. The article demonstrates the relationship between the types of surface sites, their strength, and the interaction of nanoparticles with the dispersed medium. In particular, a significant difference was observed in the strength of the active sites for all samples, which was reflected in the rheology of nanofluids based on epoxy resin. This demonstrates the importance of accurate descriptions of the surface properties of nanoparticles, as they determine their interaction with other materials.

The article also considers the possibility to evaluate the intensity of the particle-medium interaction based on the fractal dimension. Our study showed that it varies significantly depending on the synthesis method. The article discussed the possibility to determine the intensity of the particle-medium interaction using the values of the nanoparticle's zeta potential and the interfacial layer.

Keywords: nanoparticles, surface sites, interfacial layer, zeta potential, nanoparticle synthesis

Acknowledgements: The author expresses his gratitude to Professor E. I. Paukshist, DSc in Chemistry (G. K. Boreskov Catalysis Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences), and K. V. Zobov, PhD in Physics and Mathematics (Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences), for the fruitful discussion of the results of the study.

For citation: Syzrantsev V. V. Analysis of the variations in the surface properties of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles obtained by different synthesis methods. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 369–378. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

Для цитирования: Сызранцев В. В. Контроль изменений свойств поверхности наночастиц SiO₂ и Al₂O₃, полученных разными методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 369–378. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>

Influence of the method of formation a nanosized CoFe₂O₄/nontronite composite on its structure and properties

E. V. Tomina^{1,2}, N. A. Khodosova², A. A. Sinelnikov¹, A. V. Zhabin¹, N. A. Kurkin¹, L. A. Novikova²

¹Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

²Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G. F. Morozov

8 Timiryazeva str., Voronezh 394087, Russian Federation

Abstract

The aim of the study was to establish the influence of the method of formation of the CoFe₂O₄/nontronite nanocomposite on its structure and properties.

Impurity-free nanoparticles of cobalt ferrite CoFe₂O₄ (XRD), close to spherical in shape, with a predominant particle fraction in the range of 8–20 nm (TEM), were synthesized using the citrate combustion method. The formation of the CoFe₂O₄/nontronite nanocomposite was carried out by two methods: mechanical mixing of available precursors followed by annealing and combustion of iron-cobalt citrate with the formation of spinel in the presence of nontronite in the reactor.

The CoFe₂O₄/nontronite nanocomposite formed by the first method is characterized by the decomposition of natural aluminosilicate aggregates and a higher sorption activity with respect to formaldehyde than the original clay mineral and spinel. The second method of composite formation leads to the formation of coarse-grained silica structures with worse sorption activity in comparison with natural aluminosilicate and CoFe₂O₄.

Keywords: Nanocomposite, Citrate combustion method, Cobalt ferrite, Aluminosilicate

Funding: the research results were partially obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

For citation: Tomina E. V., Khodosova N. A., Sinelnikov A. A., Zhabin A. V., Kurkin N. A., Novikova L. A. Influence of the method of formation a nanosized CoFe₂O₄/nontronite composite on its structure and properties *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 379–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>

Для цитирования: Томина Е. В., Ходосова Н. А., Синельников А. А., Жабин А. В., Куркин Н. А., Новикова Л. А. Влияние метода формирования композита наноразмерный CoFe₂O₄/нонтронит на его структуру и свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 379–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9861>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10256>

Up-conversion luminescence in mixed crystals $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ doped with Er^{3+} ions excited at 1532 nm

A. S. Nizamutdinov¹, S. A. Bukarev², S. V. Gushchin², A. A. Shavelev¹, M. A. Marisov^{1,3}, A. A. Shakirov¹, A. G. Kiiamov¹, A. V. Astrakhantseva¹, A. A. Lyapin²

¹Kazan Federal University,

18 Kremlevskaja str., Kazan 420008, Russian Federation

²National Research Mordovia State University,

68 Bolshevitskaya str., Saransk 430005, Russia

³Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,

10/7 Sibirsky av., Kazan 420029, Russian Federation

Abstract

Increasing the efficiency of upconversion luminophores is an important problem in materials science. Here we report on approach of use of disordered crystals namely solid solutions $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ doped with Er^{3+} ions to improve spectral characteristics and efficiency of upconversion from near IR spectral region. It is shown that investigated compound provide up to 9.4% of external energy yield of the up-conversion luminescence at an excitation power density of 6 W/cm² at 1532 nm for the 10 at.% of Er^{3+} doping. Also the investigated crystals of $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}^{3+}$ allow the control of the CCT parameter in the range of 2384–5149 K by changing the concentration and power density of the excitation. Advantages revealed in this work for crystalline compounds $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}^{3+}$ such as wide absorption bands in the infrared spectral range, a high external energy yield, and a controllable distribution of intensity of luminescence bands makes them prospective to improve the efficiency of double-sided solar cells.

Keywords: Upconversion luminescence, External energy yield, Correlated color temperatures, Er^{3+} , Fluoride crystals, Solid solutions

Funding: The work was supported by Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030). The crystal growth experiments were performed in the frame of subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment No. 0671-2020-0050.

For citation: Nizamutdinov A. S., Bukarev S. A., Gushchin S. V., Shavelev A. A., Marisov M. A., Shakirov A. A., Kiiamov A. G., Astrakhantseva A. V., Lyapin A. A. Up-conversion luminescence in mixed crystals $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ doped with Er^{3+} ions excited at 1532 nm. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 387–396. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10256>

Для цитирования: Низамутдинов А. С., Букарев С. А., Гушин С. В., Шавельев А. А., Марисов М. А., Шакиров А. А., Киямов А. Г., Астраханцева А. В., Ляпин А. А. Ап-конверсионная люминесценция в смешанных кристаллах $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$, легированных ионами Er^{3+} , при возбуждении на длине волны 1532 нм. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 387–396. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10256>